

SÉRIE A, N° 1089

N° D'ORDRE :

1933

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Marcel LAPORTE**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES MOBILITÉS  
DES IONS DANS LES GAZ.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenu le 4 MAI 1927 devant la Commission d'examen

M<sup>me</sup> CURIE..... *Président.*

MM. J. PERRIN..... } *Examineurs.*  
DEBIERNE..... }

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1927



SÉRIE A, N° 1089

N° D'ORDRE :

1933

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Marcel LAPORTE**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES MOBILITÉS  
DES IONS DANS LES GAZ.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le      Mars 1927 devant la Commission d'examen

|                            |                      |
|----------------------------|----------------------|
| M <sup>me</sup> CURIE..... | <i>Président.</i>    |
| MM. J. PERRIN.....         | } <i>Examineurs.</i> |
| DEBIERNE.....              |                      |

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—  
1927

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen*..... CH. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

*Doyens honoraires*.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

*Profess. honoraires*.. { P. PUISEUX.  
V. BOUSSINESQ.  
A. JOANNIS.  
H. LE CHATELIER.  
H. LEBESGUE.  
A. FERNBACH.  
A. LEDUC.  
G. SAGNAC.



|                          |                               |                                          |
|--------------------------|-------------------------------|------------------------------------------|
|                          | E. PICARD.....                | Analyse supér. et algèbre supérieure.    |
|                          | G. KOENIGS.....               | Mécanique physique et expérimentale.     |
|                          | E. GOURSAT.....               | Calcul différentiel et calcul intégral.  |
|                          | P. JANET.....                 | Electrotechnique générale.               |
|                          | F. WALLERANT...               | Minéralogie.                             |
|                          | H. ANDOYER.....               | Astronomie.                              |
|                          | P. PAINLEVÉ.....              | Mécanique anal. et mécanique céleste.    |
|                          | E. HAUG.....                  | Géologie.                                |
|                          | GABRIEL BERTRAND              | Chimie biologique.                       |
|                          | M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale et radioactivité.      |
|                          | M. CAULLERY.....              | Zoologie (Evolution des êtres organisés) |
|                          | C. CHABRIÉ.....               | Chimie appliquée.                        |
|                          | G. URBAIN.....                | Chimie minérale.                         |
|                          | ÉMILE BOREL.....              | Calcul des probabilités et phys. mathém. |
|                          | L. MARCHIS.....               | Aviation.                                |
|                          | JEAN PERRIN.....              | Chimie physique.                         |
|                          | RÉMY PERRIER....              | Zoologie (Enseignement P. C. N.).        |
|                          | H. ABRAHAM.....               | Physique.                                |
|                          | M. MOLLIARD.....              | Physiologie végétale.                    |
| <i>Professeurs</i> ..... | E. CARTAN.....                | Géométrie supérieure.                    |
|                          | L. LAPICQUE.....              | Physiologie générale.                    |
|                          | E. VESSIOT.....               | Théorie des groupes et calc. des variat. |
|                          | A. COTTON.....                | Physique générale.                       |
|                          | J. DRACH.....                 | Application de l'analyse à la géométrie. |
|                          | CHARLES FABRY...              | Physique.                                |
|                          | CHARLES PÉREZ...              | Zoologie.                                |
|                          | LÉON BERTRAND..               | Géologie appliquée et géolog. régionale. |
|                          | R. LESPIEAU.....              | Théories chimiques.                      |
|                          | E. RABAUD.....                | Biologie expérimentale.                  |
|                          | P. PORTIER.....               | Physiologie comparée.                    |
|                          | E. BLAISE.....                | Chimie organique.                        |
|                          | P.-A. DANGEARD..              | Botanique.                               |
|                          | P. MONTEL.....                | Mécanique rationnelle.                   |
|                          | P. WINTREBERT..               | Anatomie et histologie comparées.        |
|                          | O. DUBOSCQ.....               | Biologie maritime.                       |
|                          | G. JULIA.....                 | Mathématiques générales.                 |
|                          | A. JOB.....                   | Chimie générale.                         |
|                          | A. MAILHE.....                | Etude des combustibles.                  |
|                          | L. LUTAUD.....                | Géographie physique.                     |
|                          | EUGÈNE BLOCH...               | Physique théorique et phys. céleste.     |
|                          | E. HÉROUARD.....              | Zoologie.                                |
|                          | E. PECHARD.....               | Chimie (Enseignement P. C. N.).          |
|                          | V. AUGER.....                 | Chimie analytique.                       |
|                          | M. GUICHARD.....              | Chimie minérale.                         |
|                          | A. GUILLET.....               | Physique.                                |
|                          | C. MAUGUIN.....               | Minéralogie.                             |
|                          | L. BLARINGHEM..               | Botanique.                               |
|                          | A. MICHEL-LEVY..              | Pétrographie.                            |
|                          | A. DEREIMS.....               | Géologie.                                |
|                          | R. DONGIER.....               | Physique du globe.                       |
|                          | A. DENJOY.....                | Calcul différentiel et intégral.         |
|                          | H. BENARD.....                | Physique (P.C.N.).                       |
| <i>Secrétaire</i> .....  | DANIEL TOMBECK.               |                                          |

A Madame P. CURIE

*En témoignage de  
respectueux attachement.*



A Monsieur HOLWECK

*En témoignage d'amitié.*



A MES PARENTS



# RECHERCHES EXPERIMENTALES SUR LES MOBILITÉS DES IONS DANS LES GAZ

Par Marcel LAPORTE

## INTRODUCTION

Des expériences déjà anciennes ont établi :

- 1) Que les gaz peuvent être rendus conducteurs ;
- 2) Que les courants qui s'y manifestent sont des courants de convection.

L'origine de particules électrisées, dans un gaz, a pu paraître assez mystérieuse, il y a une trentaine d'années, à l'époque des premières expériences sur ce mode de conductibilité.

Cette origine est actuellement rendue presque intuitive, dans la conception électrique de la matière : les agents susceptibles de rendre les gaz conducteurs (rayonnements électromagnétiques, de fréquence élevée, rayons corpusculaires rapides) arrachent un ou plusieurs électrons aux atomes du gaz soumis à leur action et y font ainsi apparaître des centres chargés positifs et négatifs.

Les particules qui transportent les charges étant invisibles, on a cherché à obtenir des renseignements sur elles, en étudiant leur diffusion ou les lois de leur déplacement sous l'action d'un champ électrique, et cela dans diverses conditions de température et de pression.

Les résultats de cette étude ont permis de faire un premier

classement en trois catégories, qui se distinguent nettement par l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion, et des vitesses, que prennent les particules dans un champ électrique unité : vitesses que l'on désigne sous le nom de « mobilités ».

Les premières recherches expérimentales exécutées dans des conditions voisines des conditions ordinaires de température et de pression ont conduit aux résultats suivants :

Les coefficients de diffusion des particules chargées produites dans un gaz privé de poussières, sous l'action d'un rayonnement électromagnétique sont environ cinq fois plus petits que les coefficients de diffusion mutuelle des gaz <sup>(1)</sup> les mobilités sont de l'ordre du centimètre/seconde sous l'action d'un champ de 1 volt par cm.

On a donné à ces particules le nom « d'ions » (positifs ou négatifs, suivant le signe de leur charge). Si on veut les distinguer des autres catégories, on les désigne plus précisément sous le nom de « petits ions » ou d'ions normaux.

Une seconde catégorie de particules est caractérisée par la petitesse des mobilités qui restent comprises entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  cm./s.-volt/cm. On les désigne sous le nom de « gros ions ».

Enfin à haute température ou à basse pression, la conductibilité des gaz est réalisée par des particules de grandes mobilités (de l'ordre du mètre et même de plusieurs mètres par seconde) et l'on a été conduit à penser que, dans ces conditions, les électrons restaient libres et que les ions positifs demeuraient monomoléculaires, tout au moins dans des portions plus ou moins longues de leur parcours.

Les différentes questions que l'on peut se poser au sujet des ions ont donné lieu à un très grand nombre de recherches tant expérimentales que théoriques.

(1)  $D_+ \approx 0,028$  dans l'air       $D_{\text{air-oxygène}} \approx 0,178$ .  
 $D_- \approx 0,043$       »      »      »      »

Une bibliographie établie par Franck <sup>(1)</sup> en 1912, indique déjà une centaine de mémoires. Les recherches à peine interrompues par la guerre ont repris depuis, sur un sujet qui n'est pas épuisé.

En ce qui concerne les « petits ions », les seuls dont je me sois occupé dans mes recherches, on n'a pu, relativement à leur nature, acquérir de certitude.

La petitesse de leur coefficient de diffusion (comparée au coefficient de diffusion mutuel du gaz) a suggéré, dès le début, l'hypothèse d'une agglomération d'atomes et de molécules neutres du gaz, autour des centres chargés; mais on n'est pas certain de la formation de ces « cortèges » et l'on ignore l'importance qu'il conviendrait de leur attribuer; corrélativement la masse des ions n'est pas connue, et l'on ignore si dans un gaz tous les ions sont identiques.

Pour expliquer la formation des « cortèges » autour des centres chargés on a dû faire l'hypothèse d'une force d'attraction entre les centres et les molécules neutres du gaz; une telle hypothèse a été développée par M. Langevin <sup>(2)</sup>.

Toutefois, si l'on accepte l'hypothèse d'une force attractive, il est possible, ainsi que cela a été montré par Wellisch et Sutherland, de rendre compte de la petitesse des coefficients de diffusion et des mobilités en conservant la notion d'ions monomoléculaires.

Dans ces conditions, l'épreuve des deux théories devenait difficile à réaliser et difficile par suite à résoudre, le problème de la constitution des ions.

On peut remarquer, cependant, que la théorie de Wellisch, conduit à considérer que tous les ions d'un signe sont identiques et qu'ils ont par suite même mobilité; au contraire la théorie des ions complexes permet d'envisager l'existence

<sup>(1)</sup> FRANCK, *Bericht über Ionen Beweglichkeit Jahrbuch d. Radioaktivität*, 9, 1912, 235.

<sup>(2)</sup> LANGEVIN, *Thèse*, 1902.

de plusieurs espèces d'ions et par suite de plusieurs mobilités.

Les mesures des coefficients de diffusion étant particulièrement délicates tout l'effort expérimental s'est alors reporté sur des mesures de mobilités (dont il est facile d'établir d'ailleurs que les valeurs sont proportionnelles aux coefficients de diffusion).

Un très grand nombre de mesures de mobilités effectuées dans différents gaz, et notamment dans l'air, ont conduit à des résultats assez divergents. Les divergences observées ne sont pas, toutefois, suffisamment importantes pour qu'il ne soit pas possible de les attribuer à des imprécisions expérimentales et même de tirer argument de leur petitesse en faveur de l'hypothèse d'une mobilité unique.

De grands efforts ont été accomplis, soit pour augmenter la précision des mesures des mobilités, soit pour réaliser une expérience cruciale<sup>(1)</sup> dont les résultats ne puissent s'interpréter que dans l'hypothèse d'une mobilité unique ou dans celles de plusieurs mobilités; ces efforts n'ont conduit à aucun résultat incontestable.

Les recherches que j'ai entreprises ont eu précisément pour but d'élucider cette question fondamentale; elles ont abouti à rejeter complètement l'existence d'une mobilité unique sauf dans des conditions tout à fait exceptionnelles.

L'existence d'ions complexes étant établie, l'objet de la curiosité se déplace et se reporte sur le mécanisme de la formation de ces ions et de la loi de force qui y préside.

Une expression de cette force a été obtenue en supposant que les molécules du gaz se polarisent dans le champ des particules électrisées; établie par M. Langevin, l'expression de la loi de force basée sur cette hypothèse, a été aussi adoptée par Wellisch et d'une façon générale par tous les théoriciens qui se sont occupés de ces questions.

<sup>(1)</sup> LOEB, *Phys. Rev.*, 68, 1918, 633; LOEB, *J. Franck. Inst.*, 1917; LOEB, *Proc. Nat. Ac. Sc.*, juillet 1924.

On peut remarquer à son sujet, qu'elle ne contient, comme constante caractéristique du gaz, que sa constante diélectrique, constante qui varie peu pour les gaz usuels.

Il paraît extrêmement intéressant de rechercher si la loi de force ne dépend pas au contraire énormément de la nature du gaz : un assez grand nombre de faits expérimentaux semblent donner des indications dans ce sens ; j'ai pu, au cours de mon travail, établir de nouveaux arguments en faveur de cette manière de voir.

Cette dernière question paraît très importante : les théories modernes de l'affinité font intervenir des forces électriques dont l'origine se place dans les électrons de valence, il semble que l'on puisse, en suivant un même ordre d'idées, envisager que la formation d'ions polymoléculaires autour d'un centre chargé met en jeu des forces analogues et se présente comme la réaction chimique la plus simple et, par suite, peut être la plus capable de jeter quelque clarté sur les questions difficiles de l'affinité.

---

## CHAPITRE PREMIER

Je me suis proposé de déterminer les mobilités des ions dans les gaz par une méthode qui permette d'établir s'il existe ou non des ions de différentes mobilités, et, dans le premier cas, d'évaluer les proportions des ions des différentes mobilités.

1. Principe de la méthode. — Si des ions de mobilité  $K$ , se déplacent entre deux plaques parallèles situées à une distance  $l$  l'une de l'autre et entre lesquelles est établie une différence de potentiel  $V$ , qui donne un champ uniforme d'intensité  $\frac{V}{l}$ , ils prennent, sous l'action de ce champ, une vitesse uniforme  $u = K \frac{V}{l}$  et parcourent la distance  $l$  dans un temps  $t$ , égal à  $\frac{l^2}{KV}$ ;  $l$  et  $V$  étant facilement mesurables, il suffit, pour obtenir la valeur de  $K$ , de déterminer la valeur de la durée de trajet :  $t$ .

J'ai utilisé pour déterminer la durée de trajet des ions une méthode analogue à celle de la « roue dentée », employée par Fizeau pour mesurer la vitesse de la lumière. Le dispositif de Fizeau comporte un miroir, situé à une certaine distance de la roue, on peut remarquer qu'il revient théoriquement au même, d'utiliser une deuxième roue dentée, identique à la première, rigoureusement synchrone, placée à une distance double.

C'est ce dispositif que j'ai adopté, il est représenté schématiquement (fig. 1).

2. Dispositif expérimental. — *Production des ions.* — Les ions sont produits par les particules  $\alpha$  émises par un dépôt très actif de polonium sur une lame d'argent.

L'intensité du courant d'ionisation maximum de la source

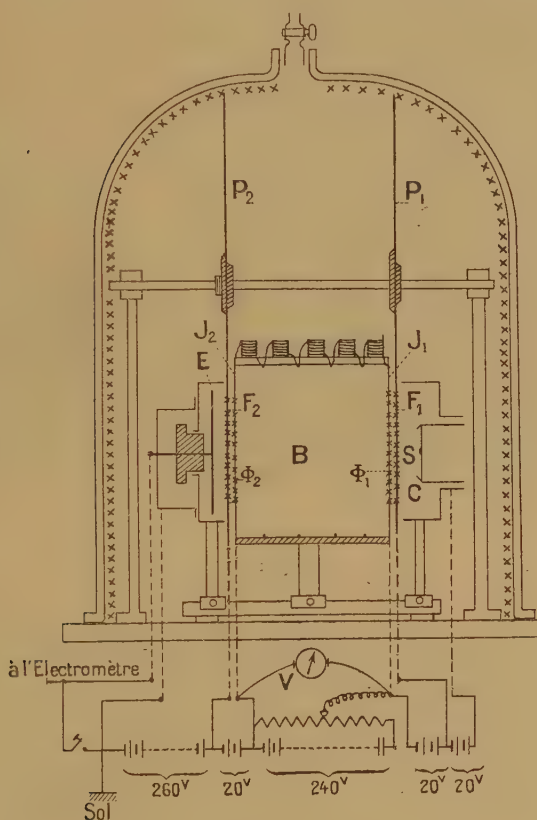


Fig. 1.

utilisée au début n'a pas été mesurée avec précision, elle est évaluée à quelques milliers d'unités électro-statiques C. G. S. ; j'ai employé ensuite une source de 28.000 unités électro-statiques que Mme Curie a bien voulu mettre à ma disposition.

L'emploi de sources aussi actives de polonium exige quel-

ques précautions : ces sources projettent des particules solides de polonium, qui restent en suspension dans le gaz, peuvent y voyager et se déposer sur les parois à des distances de plusieurs décimètres de la source.

Pour éviter l'activation de l'appareil, le polonium a été recouvert d'une feuille mince de mica ( $1/100$  mm.) dont les bords ont été collés au support par de la paraffine. Les feuilles minces d'aluminium, essayées au début de ce travail sont, au bout de peu de temps, criblées de trous, peut-être par suite de réactions chimiques auxquelles l'ozone n'est pas étranger, le mica reste inaltéré.

Les ions sont produits à l'intérieur d'une chambre métallique, cylindrique C ; la lame d'argent, support du polonium, est fixée à un support qui peut glisser à frottement doux dans un cylindre-guide adapté au fond de la chambre.

Le cylindre porte-lame est ensuite enfoncé de façon que les extrémités de parcours des rayons  $\alpha$  ne dépassent pas de plus de 1 mm. la face avant de la chambre ; ce réglage est obtenu en plaçant en  $aa'$  (voir fig. 2) un écran au sulfure de zinc, et en retirant le cylindre porte-lame jusqu'à ce que la luminosité de l'écran disparaisse ; ce réglage est nécessaire pour être assuré qu'aucun ion n'est formé directement à l'intérieur de la boîte dont il va être question.



Fig. 2.

*Plateaux.* — Deux plateaux  $P_1$  et  $P_2$ , circulaires, en zinc de 10 cm. de rayon, de  $4/10$  mm. d'épaisseur, sont montés sur un même axe horizontal ; ils sont planés avec soin.

Dans une première série d'expériences, j'ai utilisé deux plateaux portant chacun deux ouvertures ou « fenêtres » diamétralement disposées ; dans une seconde série, le plateau  $P_1$  n'avait qu'une fenêtre, le plateau  $P_2$  en avait deux, disposées à  $90^\circ$  l'une de l'autre, l'une exactement en regard de celle

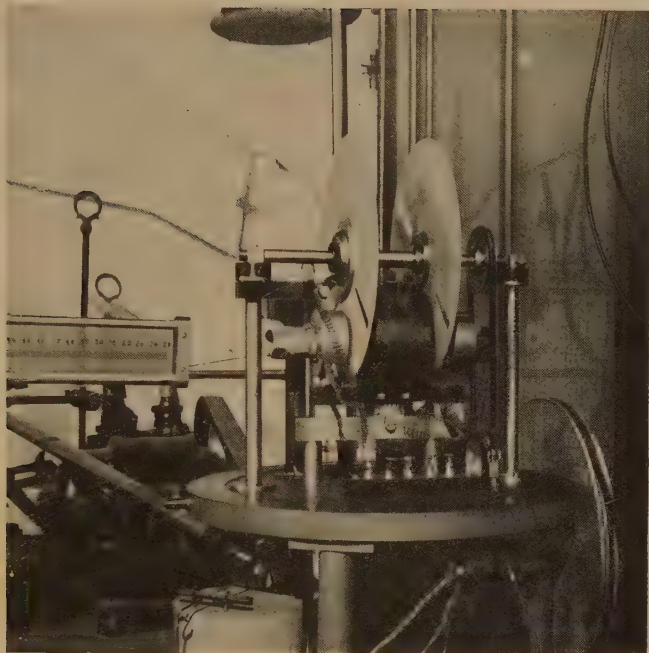


Photo 1.

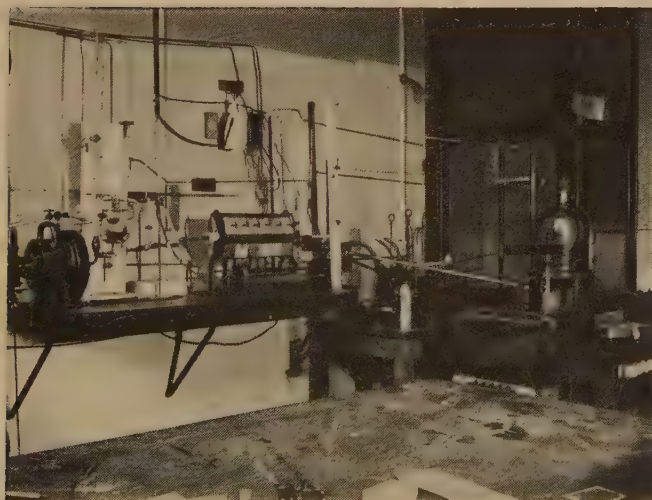


Photo 2.



de  $P_1$  l'autre décalée à  $90^\circ$  en arrière par rapport au sens de rotation (fig. 3).

*Fenêtres.* — Ce sont des portions de secteurs circulaires, limités par deux arcs de circonférences centrées sur l'axe de rotation, l'angle d'ouverture de ces secteurs est de  $1/10$  radian; l'arc extérieur a 90 mm. de rayon, l'arc intérieur 50, c'est-à-

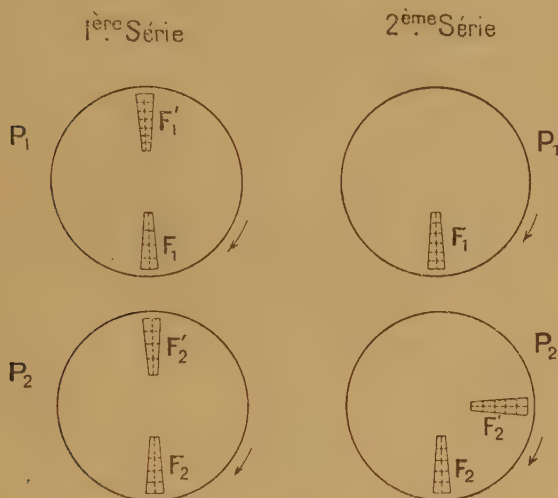


Fig. 3.

dire que les fenêtres ont 40 mm. de hauteur, 9 et 5 mm. de largeur aux bases. Toutes les fenêtres sont grillagées.

*Boîte.* — Entre les 2 plateaux, est placée une boîte B constituée par un cylindre d'ébonite de 74 mm. de diamètre intérieur. L'axe de ce cylindre est parallèle à l'axe de rotation des plateaux et dans un même plan vertical avec lui. Les extrémités de ce cylindre sont fermées par deux joues métalliques  $J_1$  et  $J_2$  qui portent chacune une fenêtre  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  d'axe vertical, en regard l'une de l'autre, identiques aux fenêtres des plateaux. La distance entre les faces externes des joues est de 62 mm.; c'est cette distance qui mesure le trajet des ions.

Ces joues sont planées avec soin, les plateaux tournent parallèlement à leurs plans, à une distance de 1 mm.

*Electrode.* — En face de la fenêtre  $\Phi_2$  est une électrode circulaire, E, de 50 mm. de diamètre ; cette électrode est soutenue par une tige métallique, qui traverse un bouchon d'ambre encastré dans le fond d'une boîte réunie au sol, qui forme anneau de garde (fig. 1).

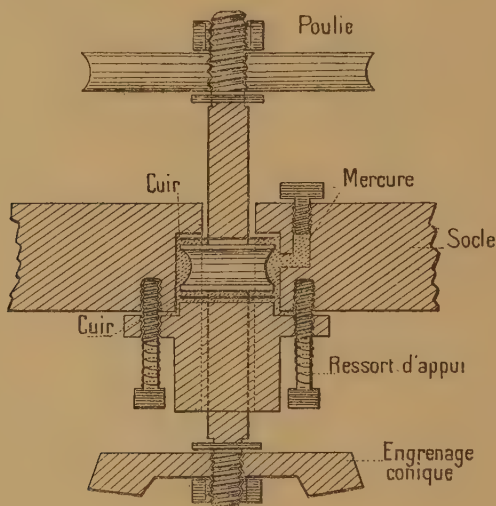


Fig. 4.

La chambre, la boîte et l'électrode sont portées par des pieds isolants, en ébonite, qui peuvent glisser sur une règle d'acier à la manière des pièces que supporte un banc d'optique.

Cette règle est fixée sur un plateau de fonte circulaire, dont le bord est rodé sur une largeur de 3 cm. ; sur ce rodage se pose une cloche de verre dont la base est rodée, munie d'un robinet.

Le schéma suivant représente le joint étanche au mercure qui laisse passer l'axe permettant la mise en mouvement des plateaux (fig. 4).

Une étanchéité à peu près parfaite est réalisée qui permet d'opérer dans des gaz purs et sous différentes pressions.

**3. Dispositif électrique (fig. 1).** — La chambre C le plateau  $P_1$ , les joues  $J_1$  et  $J_2$ , le plateau  $P_2$ , l'électrode et son anneau de garde, peuvent être portés à des potentiels étagés de façon que, si nous supposons les plateaux immobiles, toutes les fenêtres étant en regard, les ions d'un signe sont rejetés sur les parois de la chambre C, ceux de l'autre signe entraînés à travers les différentes fenêtres, qui sont grillagées, jusqu'à l'électrode E qui les recueille.

Ce résultat est atteint au moyen de batteries de petits accumulateurs et d'un dispositif potentiométrique représentés schématiquement (fig. 1). Une tension fixe (20 volts) est établie entre C et  $P_1$ , une tension fixe (20 volts) entre  $P_1$  et  $J_1$ , une tension variable au moyen d'un potentiomètre entre  $J_1$  et  $J_2$  (de 100 à 250 volts), une tension fixe (20 volts) entre  $J_2$  et  $P_2$  enfin une tension élevée et fixe (260 volts) entre  $P_2$  et l'électrode.

Pour assurer l'uniformité du champ à l'intérieur de la boîte cylindrique, 4 anneaux de cuivre équidistants, disposés suivant des parallèles, sont réunis aux extrémités de 5 petites bobines d'égale résistance (bobines d'écouteurs téléphoniques de 1 000 ohms) montées en dérivation sur les joues.

Lorsque les plateaux sont en mouvement de rotation uniforme, les ions ne peuvent entrer dans la boîte B, que lorsqu'une fenêtre du plateau  $P_1$  se trouve en regard de la fenêtre  $\Phi_1$ , et ils ne peuvent sortir et parvenir à l'électrode que lorsqu'une fenêtre de  $P_2$  est en regard de  $\Phi_2$ ,

**4. Examen de la méthode dans l'hypothèse de fenêtres infiniment étroites.** — Si les fenêtres étaient infiniment étroites, l'instant de l'admission et celui de la sortie ou échappement des ions seraient exactement déterminés, et par suite aussi le temps de passage offert aux ions pour traverser la boîte. Ce

temps de passage serait égal au temps mis par les plateaux pour tourner d'un angle  $\Theta$ , correspondant à l'écartement angulaire de la fenêtre d'entrée sur  $P_1$  et de la fenêtre de sortie sur  $P_2$ . Ainsi qu'il a été dit, l'écartement angulaire des axes de fenêtres, a été choisi égal à  $\pi$  dans la première série d'expériences, à  $\frac{\pi}{2}$  dans la deuxième, de telle sorte que des fenêtres infiniment étroites disposées de cette façon définiraient un temps de passage exactement égal à  $\frac{T}{2}$  ou  $\frac{T}{4}$ ,  $T$  étant la durée d'un tour.

Avec un appareil idéal ainsi réalisé, la mesure des mobilités pourrait se faire par deux méthodes qui consistent toutes deux à mesurer l'apport des charges à l'électrode : 1° Lorsque l'on fait varier la vitesse de rotation, et par suite, le temps de passage offert aux ions, en laissant fixe la tension établie entre les joues ; 2° Lorsque l'on fait varier la tension établie entre les joues, en laissant fixe la vitesse de rotation.

La première méthode revient à faire varier le temps de passage  $\frac{T}{2}$ , jusqu'à ce qu'il devienne égal à la durée de trajet  $t$  des ions dans un champ fixe  $\frac{V}{t}$  ; la seconde, à faire varier la durée de trajet  $t$ , en modifiant le champ, jusqu'à ce que cette durée de trajet devienne égal au temps de passage choisi.

La première méthode peut être mise en œuvre d'ailleurs, successivement sous plusieurs tensions, la seconde avec différents régimes de vitesse. Cette possibilité doit permettre des vérifications très précieuses.

Avec l'une ou l'autre de ces méthodes, chaque couple de valeurs de  $V$  et  $\frac{T}{2}$  (ou  $\frac{T}{4}$ ) pour lequel on constaterait l'arrivée de charges à l'électrode indiquerait l'existence d'ions d'une mobilité  $K$  définie par :

$$(1) \quad K = \frac{l^2}{V \frac{T}{2}}$$

Si l'expérience montrait qu'il existe un certain nombre de valeurs distinctes du produit  $V \frac{T}{2}$ , la preuve de l'existence de plusieurs mobilités distinctes fournies par la formule (1) serait établie.

Si l'expérience montrait que l'arrivée des charges a lieu pour des valeurs continuellement variables du produit  $V \frac{T}{2}$ , entre certaines limites, l'existence d'une distribution continue de mobilités serait établie entre les limites correspondantes.

Il est malheureusement impossible de diminuer au delà d'une certaine limite la largeur des fenêtres, car on conçoit que la quantité d'ions admise décroît quand on diminue cette largeur.

Cette impossibilité de réduire pratiquement à une valeur négligeable la largeur des fenêtres doit modifier les résultats expérimentaux, les rendre moins directement interprétables, il est nécessaire d'envisager ce que peuvent être ces modifications.

5. Examen critique de la méthode lorsque l'on ne peut plus considérer comme négligeable, la largeur des fenêtres. — J'utiliserai les désignations et notations suivantes :

C, la chambre de production des ions,

$P_1$  et  $P_2$ , les plateaux avec leurs fenêtres  $F_1$  et  $F'_1$ ,  $F_2$  et  $F'_2$ ,

$J_1$  et  $J_2$ , les joues avec leurs fenêtres  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$ ,

N, le nombre de tours de plateaux par seconde,

$T = \frac{1}{N}$ , la durée d'un tour,

$\omega$ , la vitesse angulaire de rotation,

$\alpha$ , l'angle d'ouverture des fenêtres  $\equiv 1/10$  de radian.

$\tau$ , le temps qui correspond à la rotation de l'angle  $\alpha$ .

$\theta$ , l'écartement angulaire de la fenêtre d'entrée et de la fenêtre de sortie des ions ( $\theta$  a été pris successivement égal à  $\pi$  ou à  $\frac{\pi}{2}$ ),

- $S$ , la surface des fenêtres,  $R$  et  $r$ , les rayons des arcs limitant ces fenêtres,  
 $l$ , la distance des joues  $= 62$  mm.,  
 $V$ , la tension établie entre les joues,  
 $t$ , la durée de trajet d'un ion dans la boîte,  
 $K_1$  et  $K_2$ , respectivement les mobilités des ions positifs et négatifs, évaluées en cm./s. par volt/cm.

6. Temps « d'admission » et temps « d'échappement » des ions. — Je désigne par « temps d'admission », le temps pendant lequel, les ions peuvent entrer dans la boîte, lorsque les plateaux sont en mouvement.

Ce temps est égal à  $2\tau$ , car l'admission commence lorsque le bord  $AB$  de la fenêtre  $F_1$  (ou  $F_2$ ) du plateau, atteint le bord  $\gamma\delta$  de la fenêtre  $\Phi$ , de la boîte, et elle dure, jusqu'à ce que  $CD$  soit arrivé en  $\alpha\beta$  (fig. 5). Entre le début et la fin de l'admission, le plateau doit donc tourner d'un angle  $2\alpha$ , ce qui correspond au temps  $2\tau$ .

Le même raisonnement s'applique au temps, d'échappement ;

J'ai vérifié expérimentalement que, dès que les fenêtres sont juste fermées, les ions sont complètement arrêtés.

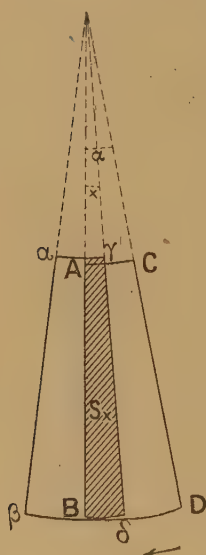


Fig. 5.

7. Quantité d'ions admis. — On peut chercher la relation qui existe entre la quantité d'ions qui pénètre à chaque admission, les dimensions des fenêtres et le temps  $\tau$ .

Comptons le temps  $t$ , à partir du début de l'admission ; soient :  $x$ , l'angle du secteur découvert à l'instant  $t$  ;  $S_x$  la surface de ce secteur.

$$\text{On a : } S_x = \frac{R^2 - r^2}{2} x \quad (\text{fig. 5}).$$

La source de production d'ions étant constante, nous pouvons admettre que le nombre  $dn$ , d'ions qui pénètrent, de l'instant  $t$  à l'instant  $t + dt$ , est proportionnel à  $S_x$  et à  $dt$ .

$$dn = AS_x dt = A \frac{R^2 - r^2}{2} x . dt.$$

A étant une constante qui caractérise la source.

L'admission se partage en deux intervalles identiques, lorsque  $t$  varie de 0 à  $\tau$ , et de  $\tau$  à  $2\tau$ , durant lesquels  $S_x$  varie de 0 à S et de S à 0.

Le nombre total d'ions admis est donc :

$$n = 2 \int_0^\tau A \frac{R^2 - r^2}{2} x dt$$

mais  $x = \omega t$  et  $\alpha = \omega \tau$ .

On en déduit  $n = AS\tau$ .

*La quantité d'ions admis pendant la durée d'admission  $2\tau$ , la surface d'ouverture variant, est la même que celle qui serait admise à pleine fenêtre, pendant un temps moitié,  $\tau$ .*

On peut tirer de cette relation un certain nombre de conséquences.

#### 8. Nombre maximum d'ions admis pendant le mouvement. —

Le nombre d'ions qui seraient admis au repos à pleine fenêtre, pendant la durée d'un tour, est :

$$n' = AST.$$

Le nombre admis pendant le mouvement est :

$$n = AS\tau.$$

On a donc  $\frac{n}{n'} = \frac{\tau}{T} = \frac{\alpha}{2\pi}$ , soit sensiblement 1/60 puisque  $\alpha = 1/10$ .

Ainsi la quantité d'ions admis à chaque tour pendant le mouvement, n'est que le 1/60 environ, de celle admise à

travers la fenêtre grande ouverte au repos. Celle-ci, n'est elle-même, qu'une fraction de l'ionisation produite par la source ; on conçoit donc la nécessité d'une source extrêmement intense et d'un électromètre sensible <sup>(1)</sup>.

**9. Le nombre total d'ions admis dans un temps donné est indépendant de la vitesse de rotation.** — La relation  $\bar{n} = AS\tau$ , montre que le nombre d'ions admis à chaque ouverture est proportionnel à  $\tau$ , c'est-à-dire inversement proportionnel à la vitesse de rotation ; comme par contre, le nombre d'ouvertures, pendant un temps donné (suffisamment long) est proportionnel à la vitesse de rotation, *il en résulte que le nombre total d'ions admis, dans un temps donné, sera indépendant de la vitesse de rotation ; pourvu que ce temps soit long par rapport à la durée du tour.*

Un raisonnement analogue conduirait à un résultat semblable en ce qui concerne l'échappement.

Ce point était essentiel à établir ; car, si la quantité d'ions admise ou échappée, dépendait de la vitesse de rotation, on ne pourrait tirer aucune conclusion des variations des intensités de courant reçus par l'électrode, à tension fixe, sous différentes vitesses de rotation, et, la première méthode de mesure des mobilités, qui a été indiquée, serait inutilisable.

**10. Le nombre d'ions admis à tension variable est indépendant de la tension, tout au moins dans les conditions de l'expérience.** — La quantité d'ions admise dépend évidemment du champ établi entre la chambre de production des ions et le plateau  $P_1$ , et aussi surtout du champ établi entre  $P_1$  et  $J_1$ .

On peut s'en rendre compte expérimentalement en laissant

(1) J'ai utilisé un électromètre à quadrants, système Curie-Debierne, avec un fil de suspension très fin. Sensibilité au potentiel : 35 cm. d'échelle pour 0,14 volt. Sensibilité à la charge dans les conditions d'emploi : 100 cm. d'échelle pour une unité électrostatique C.G.S.

les plateaux au repos, les fenêtres en regard, et en mesurant le courant qui parvient à l'électrode pour différentes valeurs de l'un ou l'autre champ. Les tensions adoptées (20 volts entre C et  $P_1$ , 20 volts entre  $P_1$  et  $J_1$ ) sont celles qui correspondent au maximum d'intensité de courant recueilli par l'électrode; l'expérience montre que cette intensité ne change pas sensiblement lorsque la tension entre  $P_1$  et  $J_1$  varie de quelques volts au voisinage de 20 volts.

Ce point était important à établir, car sans doute, le dispositif électrique est tel que la tension entre  $P_1$  et  $J_1$  ne change pas lorsque l'on fait varier la tension  $J_1, J_2$ ; mais le champ entre  $P_1$  et  $J_1$  peut néanmoins se trouver légèrement modifié par les variations du champ entre  $J_1$  et  $J_2$  à cause de l'interpénétration possible des champs de part et d'autre du grillage de la fenêtre, interpénétration qui a été mise en évidence par les expériences de Loeb, relatives aux toiles métalliques.

Si la quantité d'ions admise dépendait de la tension établie entre les joues, on ne pourrait naturellement tirer aucune conclusion des variations des intensités de courant reçus par l'électrode à vitesse de rotation fixe sous différentes tensions, et la seconde méthode de mesure de mobilité qui a été indiquée serait inutilisable.

## CHAPITRE II

Si l'on veut pousser plus avant l'examen de la méthode, suivre par exemple les ions dans leur déplacement et prévoir les conditions de leur arrivée à l'électrode, quelques hypothèses sont nécessaires.

Je supposerai d'abord, que les ions d'un signe ont *tous la même mobilité*, et, que leur diffusion est négligeable, c'est-à-dire qu'ils suivent exactement les lignes de force du champ.

Dans ces conditions simples, je me propose de montrer qu'il est facile de prévoir les caractéristiques du déplacement des ions et la forme des courbes représentant les variations de l'intensité du courant reçu par l'électrode, en fonction de la vitesse de rotation, ou de la tension.

Les modifications apportées à ces courbes théoriques du fait de la diffusion seront ensuite envisagées.

Enfin, la comparaison des courbes expérimentales et des courbes théoriques prévues dans l'hypothèse d'une mobilité unique, permettra de conclure si cette hypothèse doit être conservée ou rejetée.

**11. Déplacement des ions.** — Considérons une section horizontale de l'appareil coupant les fenêtres  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$ , suivant  $A_1B_1$  et  $A_2B_2$  (fig. 6).

Prenons comme origine des temps, l'instant où le bord  $A_1$  de la fenêtre d'entrée commence à être découvert. En  $A_1$  la fenêtre reste ouverte de l'instant zéro à l'instant  $\tau$ , et en  $B_1$  de l'instant  $\tau$  à l'instant  $2\tau$ .

On se rend compte facilement qu'à l'instant  $2\tau$ , les ions sont répartis, dans la section horizontale considérée à l'intérieur du parallélogramme  $M'MNN'$  dont les côtés  $M'M$  et  $N'N$  sont égaux à  $K \frac{V}{l} \tau$ .

Si nous envisageons toute la fenêtre, au lieu d'une section horizontale, les ions, à l'instant  $2\tau$  se trouvent répartis à l'intérieur d'un parallélépipède, ayant pour hauteur, la hauteur de la fenêtre, et pour section droite, le parallélogramme,  $M'MNN'$ .

La diffusion étant supposée négligeable, et tous les ions ayant même mobilité, ils vont suivre les lignes de force du champ avec la même vitesse, de sorte que leur troupe conservera la même ordonnance jusqu'à la fenêtre de sortie.

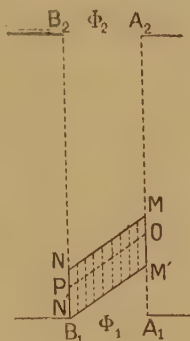


Fig. 6.

**12. Echappement des ions.** — Sous tension constante  $V_f$  (toujours dans l'hypothèse d'une seule mobilité) la durée du trajet de tous les ions (je désigne ainsi le temps qu'ils mettent pour aller de la fenêtre d'entrée à la fenêtre de sortie de la boîte) est exactement déterminée :

$$t = \frac{l^2}{KV_f}.$$

J'appellerai « durée de passage », le temps dont pourrait éventuellement disposer un ion qui a pénétré dans la boîte, pour pouvoir en sortir.

Si les fenêtres étaient infiniment étroites, la durée de passage serait exactement définie, égale à  $\frac{T}{2}$ , et les ions ne pourraient sortir que si cette durée de passage était exactement égale à la durée de trajet.

Dans le cas actuel, si cette condition  $\frac{T}{2} = t$ , est réalisée, il

est facile de voir que *tous* les ions *entrés* pourront sortir, et que par suite la quantité d'ions recueillis par l'électrode sera maxima.

En effet, l'ouverture commence en  $A_2$  à l'instant  $\frac{T}{2}$  et demeure jusqu'à l'instant  $\frac{T}{2} + \tau$ , de telle sorte que les ions M entrés en  $A_1$  à l'instant zéro, les ions M' entrés à l'instant  $\tau$ , et les ions intermédiaires pourront sortir. De même l'ouverture a lieu en  $B_2$ , de l'instant  $\frac{T}{2} + \tau$  à l'instant  $\frac{T}{2} + 2\tau$ , les ions N et N' qui sont respectivement entrés aux instants  $\tau$  et  $2\tau$ , et les ions intermédiaires pourront passer.

Cette valeur de la vitesse de rotation, définie par  $\frac{T}{2} = t$ , n'est pas la seule qui permette le passage, sinon à tous les ions, du moins à une fraction d'entre eux.

Il est facile de voir, en effet, que, à cause de la largeur des fenêtres, la durée de passage offerte aux ions n'est pas exactement déterminée : le passage d'un ion peut débuter en  $A_1$ , à l'instant zéro (début de l'ouverture en  $A_1$ ) et ne s'achever en  $A_2$  qu'à l'instant  $\frac{T}{2} + \tau$  (fin de l'ouverture) c'est la durée éventuelle de passage la plus longue; elle est égale à  $\frac{T}{2} + \tau$ ; on verrait, de façon analogue, que la durée éventuelle de passage la plus courte est égale à  $\frac{T}{2} - \tau$ . L'indétermination sur la durée de passage est donc égale à  $2\tau$ .

Il suffit que la durée de trajet  $t$ , soit comprise entre ces limites, c'est-à-dire que l'on ait:

$$\frac{T}{2} + \tau \geq t \geq \frac{T}{2} - \tau$$

ou encore que la vitesse de rotation soit telle que

$$t + \tau \geq \frac{T}{2} \geq t - \tau$$

pour que certains ions puissent passer.

Lorsque la vitesse de rotation est telle que  $\frac{T}{2}$  est extérieur à ces limites, on doit donc, selon les hypothèses faites, prévoir que l'intensité du courant reçu par l'électrode est nulle ; qu'elle varie et passe par un maximum, lorsque  $\frac{T}{2}$  variant entre ces limites traverse la valeur  $t$ .

13. Forme théorique de la courbe  $i_1 = f_1(V_f, T)$ , en supposant que la diffusion est négligeable et que tous les ions d'un signe ont la même mobilité. — Si  $\frac{T}{2}$  est compris entre  $t - \tau$  et  $t + \tau$ , on peut poser  $\frac{T}{2} = t + \Delta t$ ,  $\Delta t$  restant inférieur à  $\tau$ . Il est facile de montrer que le nombre d'ions qui parviennent à l'électrode diminue proportionnellement à  $\Delta t$ .

Si, en effet,  $\frac{T}{2} = t - \Delta t$ , on se rend compte aisément que tous les ions compris dans la bande M'OPN' (fig. 6) d'épaisseur  $\Delta x = K \frac{V}{l} \Delta t$ , ne parviendront plus à l'électrode, car ils arriveront trop tard à la fenêtre de sortie.

Or, le nombre d'ions contenus dans une telle bande est proportionnel à  $\Delta x$  et par suite à  $\Delta t$ .

*Il en résulte que le courant reçu par l'électrode, maximum pour une vitesse de rotation telle que  $\frac{T}{2} = t$ , décroît ensuite linéairement de part et d'autre de cette valeur et s'annulerait pour  $\frac{T}{2} = t \pm \tau$ .*

Ainsi la courbe  $i_1 = f_1(V_f, T)$  qui représenterait les variations du courant reçu par l'électrode en fonction de la vitesse de rotation, sous tension fixe, se composerait de deux portions de droite, se coupant au point d'abscisse  $\frac{T}{2} = t$ , correspondant au maximum qui donnerait la mobilité cherchée, supposée unique, d'après la relation :

$$K = \frac{l^2}{V_f \cdot \frac{T}{2}}.$$

14. **Forme théorique de la courbe  $i_2 = f_2(V, T_f)$ , en supposant toujours la diffusion négligeable et la mobilité unique.** — On peut de même chercher ce que devrait être la courbe  $i_2 = f_2(V, T_f)$ , représentant les variations de l'intensité du courant, à vitesse de rotation fixe  $T_f$  lorsque l'on fait varier la tension.

On montrerait facilement par les considérations qui ont été utilisées au paragraphe précédent, que, pour une valeur de  $V$ , telle que la durée de trajet soit égale à  $\frac{T}{2}$ , tous les ions entrés peuvent sortir.

Cette valeur  $V_\mu$  qui correspond au maximum d'intensité est donnée par la formule :

$$V_\mu = \frac{l^2}{K \frac{T}{2}}.$$

Si l'on donne à  $V$  une valeur  $V_\mu + \Delta V$ , la durée de trajet devient  $\frac{T}{2} + \Delta t$ , avec :

$$\Delta t = - \frac{l^2}{K V_\mu} \frac{\Delta V}{V_\mu} \quad \text{ou} \quad \Delta t = - \frac{T}{2} \frac{\Delta V}{V_\mu}.$$

La variation de la durée de trajet est donc proportionnelle à  $\Delta V$ . Or, j'ai montré, au paragraphe précédent, que le nombre d'ions qui ne parviennent plus à l'électrode est proportionnel à l'écart entre la durée de trajet et  $\frac{T}{2}$ , le nombre d'ions arrêtés est donc aussi proportionnel à  $\Delta V$ .

*La décroissance du courant de part et d'autre du maximum est donc, dans ce cas encore, linéaire.*

15. **Étalement des courbes.** — Dans la première méthode le courant s'annule pour une variation  $\Delta \frac{T}{2} = \pm \tau$ , à partir de la valeur  $\frac{T}{2} = t$  qui correspond au maximum.

Dans la deuxième méthode, le courant s'annule pour une

variation  $\pm \Delta V$ , qui est telle, d'après ce qui précède, que

$$\frac{\Delta V}{V_p} = - \frac{\tau}{\frac{T}{2}}.$$

L'étalement relatif des courbes peut, dans les deux cas, être caractérisé par les rapports égaux :

$$\frac{\frac{2\tau}{T}}{\frac{1}{2}} = - 2 \frac{\Delta V}{V_p}.$$

Mais on a  $\frac{\frac{2\tau}{T}}{\frac{1}{2}} = \frac{2\tau}{\theta} = \frac{2}{10\pi} = \frac{2}{31,4}$  ou sensiblement  $1/16$ .

Ainsi, du fait de la largeur non négligeable des fenêtres, les courbes expérimentales devraient présenter, au lieu d'une pointe extrêmement aiguë, un maximum compris entre deux décroissances linéaires, l'étalement relatif des courbes étant, dans l'une et l'autre méthode, sensiblement égal à  $1/16$ .

**16. Effet de la diffusion.** — Nous avons supposé, dans ce qui précède, que la diffusion était négligeable ; cette hypothèse a été introduite dans le raisonnement lorsque, pour évaluer les durées de passage, nous avons admis que les ions suivaient les lignes de force, par exemple qu'un ion entré en  $A_1$  sortait en  $A_2$ , ou qu'un ion entré en  $B_1$  sortait en  $B_2$ .

Nous pouvons évaluer l'indétermination sur la durée de passage, en tenant compte de la diffusion et aussi de la répulsion mutuelle des ions. Il suffit pour cela de supposer qu'un ion entré par un point quelconque de la fenêtre d'entrée, peut sortir par un point quelconque de la fenêtre de sortie.

La durée de passage la plus longue possible, serait celle d'un ion pénétrant par le point de la fenêtre d'entrée qui est le premier ouvert et au début de son ouverture, c'est-à-dire en  $A_1$ , à l'instant zéro, et sortant à la fin de l'ouverture par le point de la fenêtre de sortie qui reste le dernier ouvert, c'est-à-dire en  $B_2$ , à l'instant  $\frac{T}{2} + 2\tau$  ; la durée de passage la plus longue est donc  $\frac{T}{2} + 2\tau$ .

La durée de passage la plus courte, serait celle d'un ion, pénétrant le plus tard possible par la fenêtre d'entrée, c'est-à-dire en  $B_1$  à l'instant  $2\tau$ , et sortant le plus tôt possible, c'est-à-dire en  $A_2$  à l'instant  $\frac{T}{2}$ ; la durée de passage la plus courte est donc  $\frac{T}{2} - 2\tau$ ; l'indétermination maxima sur la durée de passage est donc  $4\tau$ , au lieu de  $2\tau$ , valeur trouvée dans le cas où la diffusion est négligeable. On doit donc s'attendre à ce que les courbes d'intensité présentent encore un maximum lorsque  $t = \frac{T}{2}$ , à partir de ce maximum la décroissance ne sera plus forcément linéaire, l'étalement des courbes pourra être double et devenir par suite égal à  $1/8$ .

Il reste maintenant à comparer les résultats expérimentaux avec ceux qui viennent d'être ainsi prévus dans l'hypothèse où tous les ions auraient même mobilité.

**17. Comparaison avec les résultats expérimentaux.** — A titre d'exemple, le tableau suivant, donne les nombres obtenus par la méthode des tensions variables. Il est relatif aux ions négatifs dans l'air sec sous la pression atmosphérique.

Dans la première colonne sont indiquées les tensions en volts établies entre les joues. Dans la seconde colonne, les temps en secondes mis par le spot pour parcourir 20 mm. d'échelle. Dans la troisième colonne, la moyenne de plusieurs observations; les intensités de courant sont ainsi mesurées par la méthode de vitesse de déviation, elles sont portées dans la colonne IV.

A chaque tour de plateau, le spot avance par petites saccades. Les courants sont faibles, néanmoins, assez réguliers, si l'on prend soin de maintenir tout à fait constante la vitesse de rotation.

La vitesse de la dynamo qui actionne les plateaux est surveillée en suivant les indications d'un voltmètre placé en dérivation sur les bornes; on maintient fixe la différence de

*Air sec. Ions négatifs.*100 tours en 55<sup>s</sup>.8.

| I          | II                       | III              | IV               | V    | VI                    | VII                   | VIII              | IX   | X                     |
|------------|--------------------------|------------------|------------------|------|-----------------------|-----------------------|-------------------|------|-----------------------|
| V<br>volts | 20 mm.<br>d'échelle en : | Moyenne          | $\frac{1000}{i}$ | K    | $\frac{D}{1,76}$<br>× | $\frac{K}{2,09}$<br>: | $\frac{C_0}{C_s}$ | i    | Mouvement<br>propre 4 |
| 210        | 190                      | 190              | 5,2              | 1,29 | 0,66                  | 0,62                  | 1,06              | 5,5  | 1,5                   |
| 200        | 125 <sup>s</sup>         | 125 <sup>s</sup> | 8,0              | 1,36 | 0,67                  | 0,65                  | 1,03              | 8,2  | 4,2                   |
| 190        | 77                       | 77               | 13,0             | 1,43 | 0,68                  | 0,68                  | 1,00              | 13   | 9                     |
| 180        | 52,8                     | 52,8             | 18,9             | 1,51 | 0,70                  | 0,72                  | 0,97              | 18,5 | 14,5                  |
| 175        | 46,0, 41,4, 42,8         | 42,5             | 23,5             | 1,55 | 0,74                  | 0,74                  | 1,00              | 23,5 | 19,5                  |
| 170        | 31,8                     | 31,8             | 32,5             | 1,60 | 0,75                  | 0,76                  | 0,99              | 32,5 | 28,5                  |
| 165        | 26,5-26,5                | 26,5             | 37,7             | 1,65 | 0,78                  | 0,79                  | 0,99              | 37   | 33                    |
| 160        | 19,3-19,5                | 19,4             | 51,5             | 1,70 | 0,79                  | 0,81                  | 0,97              | 50,5 | 46,5                  |
| 155        | 16,1                     | 16,1             | 62,0             | 1,75 | 0,83                  | 0,84                  | 0,99              | 61,5 | 57,5                  |
| 150        | 14,9-13,9                | 14,4             | 69,2             | 1,81 | 0,85                  | 0,86                  | 0,98              | 69   | 65                    |
| 145        | 12,5, 11,7, 12,1         | 12,1             | 82,5             | 1,87 | 0,89                  | 0,895                 | 0,99              | 82,5 | 78,5                  |
| 140        | 10,6-10,9                | 10,7             | 93               | 1,95 | 0,92                  | 0,93                  | 0,99              | 92,5 | 88,5                  |
| 135        | 10,0                     | 10,0             | 100              | 2,01 | 0,97                  | 0,965                 | 1,00              | 1,00 | 96                    |
| 130        | 9,5-9,8                  | 9,65             | 103              | 2,09 | 1,00                  | 1,00                  | 1,00              | 103  | 99                    |
| 120        | 10,0-9,8                 | 9,9              | 101              | 2,28 | 1,09                  | 1,09                  | 1,00              | 101  | 97                    |
| 115        | 10,6-10,7                | 10,65            | 99               | 2,33 | 1,14                  | 1,12                  | 1,01              | 99   | 95                    |
| 110        | 11,3-11,3                | 11,3             | 88,5             | 2,47 | 1,18                  | 1,17                  | 1,01              | 89   | 85                    |
| 105        | 13,4-13,3                | 13,35            | 94,7             | 2,59 | 1,23                  | 1,24                  | 0,99              | 74   | 70                    |
| 100        | 16,3                     | 16,3             | 61,2             | 2,72 | 1,28                  | 1,30                  | 0,99              | 61   | 57                    |
| 96         | 20,1                     | 20,1             | 49,7             | 2,84 | 1,33                  | 1,36                  | 0,98              | 49   | 45                    |
| 92         | 26,2                     | 26,2             | 38,1             | 2,96 | 1,38                  | 1,42                  | 0,98              | 38   | 34                    |
| 90         | 34,5                     | 34,5             | 28,9             | 3,02 | 1,40                  | 1,45                  | 0,97              | 28   | 24                    |
| 89         | 42,1                     | 42,1             | 23,7             | 3,05 | 1,42                  | 1,47                  | 0,97              | 23   | 19                    |

potentiel aux bornes pendant toute l'expérience en agissant sur un rhéostat placé sur le courant d'excitation ; un second rhéostat très résistant, en dérivation sur le premier, permet de parfaire le réglage.

La vitesse de rotation des plateaux est déterminée en mesurant la durée de 100 tours, au moyen d'un compte-secondes, donnant le 1/10 de seconde. Les vitesses de rotation n'ont jamais dépassé deux tours par seconde.

Les indications portées dans les colonnes suivantes du tableau seront expliquées au chapitre III.

Sur la figure 7 (voir p. 30) j'ai reporté les courbes  $Gi_2 = f(V)$ .

La courbe I est celle que l'on peut prévoir dans l'hypothèse d'une seule mobilité en supposant la diffusion négligeable ; elle est formée, comme il a été dit, de deux portions de droites, le maximum du courant ayant lieu pour 126 volts ; l'étalement de la courbe porterait sur  $\frac{126}{16} \neq 8$ , 8 volts environ, soit sur 4 volts de part et d'autre du maximum. La courbe II est approximativement celle que l'on peut prévoir, toujours dans l'hypothèse d'une seule mobilité, en tenant compte de l'effet maximum de la diffusion et de la répulsion mutuelle des ions ; l'étalement de la courbe serait deux fois plus grand et porterait sensiblement sur 16 volts, soit, sur 8 volts de part et d'autre du maximum. Enfin la courbe III est la courbe expérimentale, elle s'étale approximativement entre 80 et 210 volts, c'est-à-dire sur un intervalle de 130 volts, *l'étalement est donc 8 fois plus considérable que celui que l'on peut prévoir dans l'hypothèse d'une seule mobilité.*

Cette hypothèse semble donc devoir être rejetée.

18. — Cependant quelques objections se présentent contre cette conclusion.

1° Le mouvement des plateaux produit par entraînement un déplacement de gaz. Une vitesse angulaire, qui peut aller jusqu'à deux tours par seconde, correspond à 10 cm. de l'axe, à une vitesse radiale de 120 cm./s. ; ce mouvement du gaz n'est-il pas susceptible d'occasionner, à la fenêtre d'entrée de la boîte, une agitation capable de communiquer aux ions des vitesses initiales variées et assez considérables ?

On peut répondre : a) Que le long de la joue de la boîte qui est immobile, le gaz est au repos ;

b) Que les grandes vitesses de rotation n'ont été utilisées que pour les ions les plus rapides, par exemple, pour les ions négatifs d'une mobilité de l'ordre de 3 ; de tels ions prennent dans le champ électrique intense (20 volts pour 1 mm.) établi entre plateau et joue une vitesse de l'ordre de 600 cm./s. grande par rapport à la vitesse radiale.

c) Que la méthode à vitesse de rotation variable donne, ainsi que nous le verrons, des résultats très analogues à ceux de la méthode à vitesse de rotation fixe, ce qui prouve que l'influence du mouvement d'entraînement, si elle existe, est certainement faible et incapable d'expliquer un si grand étalement du maximum.

d) Que les indications fournies par cette méthode relativement à la répartition des mobilités, à l'influence de l'humidité sur cette répartition, à l'existence de mobilités négatives anormalement grandes, dans le cas de l'argon par exemple, ont pu être pleinement vérifiées par d'autres procédés.

2° Une deuxième objection qui se présente à l'esprit me paraît être celle-ci : s'il existe effectivement des ions de plusieurs mobilités, comment se fait-il que les nombreuses méthodes antérieurement utilisées n'en aient pas révélé l'existence ?

Les premières mesures de mobilités remontent à une trentaine d'années, et, à cette époque, où le problème fut traité en première approximation, la question de plusieurs mobilités ne s'est pas posée. Les différentes méthodes de mesures ont donné, il est vrai, des résultats peu concordants mais assez peu différents cependant pour qu'on ne puissè attribuer les divergences à des erreurs expérimentales.

Dans les années qui ont suivi, on s'est surtout occupé, soit de faire des mesures dans un grand nombre de gaz ou de vapeurs, soit d'étudier les effets de pression et de température.

Ce n'est que depuis trois ou quatre ans que des mesures ont été reprises sur les gaz les plus étudiés, l'air, le gaz carbonique, par exemple, dans le but d'élucider le motif de la divergence des résultats obtenus.

Malheureusement, la plupart des nouvelles déterminations ont été faites en reprenant, avec seulement quelques modifications techniques, les méthodes déjà connues, et elles n'ont donné que des résultats assez confus.

Au chapitre V, je passerai en revue les différentes méthodes utilisées. Certaines d'entre elles sont aujourd'hui classiques, je ne les rappellerai que très brièvement, en m'attachant surtout à montrer qu'aucune ne peut trancher, d'une façon nette, la question de savoir s'il existe ou non des ions de différentes mobilités.

---

### CHAPITRE III

J'ai montré au chapitre précédent, que l'étalement des courbes expérimentales est incompatible avec l'existence d'une seule mobilité.

Au chapitre V, je montrerai que cette conclusion n'est pas en désaccord avec les résultats expérimentaux fournis par d'autres méthodes et qu'elle permet même d'en expliquer les divergences.

On peut alors se demander s'il existe des ions de mobilité distinctes, c'est-à-dire des valeurs discontinues des mobilités, ou au contraire, si l'on doit envisager des valeurs de mobilités variant de façon continue.

**19. Pouvoir séparateur.** — Le problème qui se pose ici, est analogue à celui que l'on rencontre dans l'examen d'un spectre lumineux.

La continuité apparente d'un tel spectre, n'est démonstrative que dans les limites du pouvoir séparateur de l'appareil dispersif utilisé. Ce pouvoir séparateur est, comme on le sait, défini par l'expression  $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ , si l'appareil permet de séparer la radiation  $\lambda$ , de la radiation  $\lambda + \Delta\lambda$ .

Par analogie, je définirai le pouvoir séparateur de mon appareil, par le quotient  $\frac{K}{\Delta K}$ , en désignant par  $\Delta K$  la différence minima de mobilités qui peut être mise en évidence au voisinage d'une mobilité  $K$ .

A cause de la largeur des fenêtres et de la diffusion, l'existence d'ions d'une mobilité  $K$  se manifesterait, ainsi

qu'il a été établi, par une courbe, telle que la courbe II (chapitre II, fig. 7), étalée contre les valeurs  $\frac{T}{2} \pm 2\tau$ , et, pour que deux groupes de mobilités distinctes, différant de

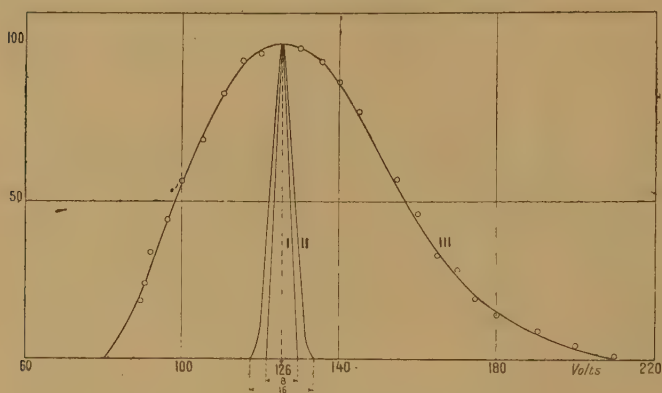


Fig. 7.

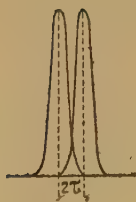


Fig. 8.

$\Delta K$ , puissent être distingués, il faudrait que les deux courbes correspondantes n'empiètent pas trop l'une sur l'autre.

Il en sera ainsi, par exemple, si l'écart des maximum des deux courbes est égal à la moitié de l'étalement total, soit  $2\tau$  (fig. 8).

Cette valeur minima de  $\Delta K$  peut être calculée :

$$\Delta K = - \frac{l^2}{V_f} \frac{2\tau}{\left(\frac{T}{2}\right)^2} = - K \frac{2\tau}{\frac{T}{2}}, \quad \text{sensiblement } \frac{K}{16}.$$

On en déduit la valeur du pouvoir séparateur :  $P = 16$ .

Il eut donc été possible de distinguer pour les ions positifs dans l'air sec, par exemple, des mobilités, 1,36 et 1,44.

Les courbes expérimentales ne présentent aucun ressaut, et varient très régulièrement de part et d'autre du maximum sans présenter aucun minimum ni maximum secondaires,

*on doit donc en conclure que, dans la mesure du pouvoir séparateur, les mobilités des ions varient de façon continue.*

La même conclusion s'applique aux différents gaz qui ont été étudiés : air, azote,  $\text{CO}^2$ , argon, aussi bien pour les ions négatifs que pour les ions positifs, et elle paraît très générale.

La distribution continue étant ainsi établie, j'ai, dans une seconde série d'expériences utilisé des fenêtres d'entrée et de sortie disposées à angle droit ; la durée de passage est  $\frac{T}{4} \pm 27$ , le pouvoir séparateur  $P$  est réduit de moitié ; par contre, il est possible de réduire de moitié la vitesse de rotation, ou d'opérer sous des tensions plus élevées ; ce qui est avantageux si l'on désire diminuer les effets de diffusion, ainsi qu'il sera expliqué un peu plus loin.

Je voudrais maintenant montrer que l'appareil qui fonctionne comme un spectroscopie à mobilités, peut même fournir des indications sur les proportions relatives des ions de différentes mobilités, c'est-à-dire fonctionner comme un véritable spectromètre.

**20. Courbes de répartition des mobilités.** — Lorsque l'on désire déterminer la loi de répartition de l'énergie dans un spectre lumineux, on mesure les quantités d'énergie transportées dans les différentes régions du spectre, par des radiations comprises dans un même intervalle  $\Delta\lambda$ , et l'on construit la courbe de ces énergies en fonction de  $\lambda$ .

Etant donné un groupe d'ions, hétérogènes au point de vue des mobilités, j'appellerai par analogie, courbe de répartition des mobilités, la courbe obtenue en portant en abscisses les mobilités  $K$ , et en ordonnées, le nombre des ions contenus dans le groupe, dont les mobilités sont comprises entre  $K$  et  $K + \Delta K$ .

La méthode permet de construire expérimentalement une telle courbe. Pour s'en rendre compte, il suffit d'examiner

quels sont les ions qui peuvent parvenir à l'électrode dans des conditions  $\frac{T}{2}$  et  $V$ , de vitesse de rotation et de tension.

*Je supposerai d'abord, dans cet examen, que la diffusion peut être considérée comme négligeable.*

Aux paragraphes 8 et 9 du chapitre II, nous avons vu que : 1° tous les ions admis parviennent à l'électrode lorsque leur durée de trajet  $t$  est exactement égale à  $\frac{T}{2}$  ; 2° lorsque leur durée de trajet diffère de  $\frac{T}{2}$  d'une quantité  $\Delta t$ , le nombre des ions arrêtés est proportionnel à  $\Delta t$ , tous les ions sont arrêtés lorsque  $\Delta t = \pm \tau$ .

Dans un groupe hétérogène d'ions admis dans les conditions  $V$  et  $\frac{T}{2}$ , tous ceux dont la mobilité  $K$  est telle, que leur durée de trajet soit exactement  $\frac{T}{2}$ , parviendront donc à l'électrode. Si on désigne par  $K$  cette mobilité on a :  $K = \frac{l^2}{V \frac{T}{2}}$ .

Ceux dont la mobilité est telle que leur durée de trajet est  $\frac{T}{2} + \Delta t$ , ne parviendront que partiellement à l'électrode. Si on désigne par  $K + \Delta K$ , cette mobilité, on a :

$$\Delta K = - \frac{l^2}{V \frac{T}{2}} \frac{\Delta t}{\frac{T}{2}} = - K \frac{\Delta t}{\frac{T}{2}}.$$

Le nombre des ions de la mobilité  $K + \Delta K$  qui sont arrêtés est proportionnel à  $\Delta t$  et par conséquent à  $\Delta K$ . Tous les ions sont arrêtés si  $\Delta t = \pm \tau$ , c'est-à-dire si  $\Delta K = \pm \frac{K}{32}$ .

Comme la courbe de répartition cherchée est continue, le nombre d'ions qui parviennent à l'électrode dans les conditions  $V$  et  $\frac{T}{2}$  est sensiblement égal à la moitié du nombre des ions dont les mobilités sont comprises, de part et d'autre de la mobilité  $K = \frac{l^2}{V \frac{T}{2}}$  dans une bande d'épaisseur  $\frac{K}{16}$  (fig. 9).

Lorsque donc, on explorera tout le spectre, en faisant varier l'une des variables  $V$  ou  $T$ , les quantités d'ions reçus par l'électrode, à chaque passage, seront proportionnelles au nombre des ions du groupe, dont les mobilités sont comprises dans une bande d'épaisseur  $\frac{K}{\gamma}$  prise par moitié de part et d'autre de la mobilité  $K$ .

La sensibilité de l'appareil ne permettrait pas de mesurer les apports de charges pour un seul passage des ions. Mais il est facile de voir que l'on obtiendra des quantités proportionnelles à ces apports en mesurant les intensités des courants reçus par l'électrode.

En effet, mesurer l'intensité du courant (c'est-à-dire l'apport par unité de temps, revient, si on opère à vitesse de rotation constante, à mesurer l'apport correspondant à un même nombre de passages.

Si l'on opère à vitesse de rotation variable et tension fixe : le nombre des passages en des temps égaux n'est pas constant, mais nous avons vu à la fin du chapitre I, § 9, que le nombre total d'ions admis dans un temps donné est indépendant de la vitesse de rotation.

Les intensités des courants reçus dans les conditions variables  $V$  ou  $T$  mesurent donc dans l'une ou l'autre méthode, les nombres d'ions du groupe à analyser, dont les mobilités sont comprises dans une bande d'épaisseur  $\frac{K}{\gamma}$ , prise par moitié de part et d'autre de la mobilité  $K$ , liée à  $V$  et  $T$ , par la relation  $K = \frac{V}{\gamma \frac{T}{2}}$ .

Cette relation nous montre, qu'à chaque groupe de valeur de  $V$  et de  $T$ , correspond une valeur de  $K$  ; par suite nous pouvons déduire des mesures d'intensité faites à vitesse de rotation ou à tension variables, deux courbes ( $i_1 = \varphi_1(K)$  et  $i_2 = \varphi_2(K)$ ).

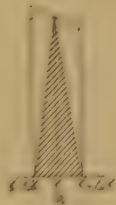


Fig. 9.

D'après ce qui a été dit précédemment, ces courbes devraient coïncider. Cette coïncidence ne peut être effectivement vérifiée, car elle suppose la diffusion négligeable.

J'indiquerai plus loin comment l'on peut tenir compte des effets de la diffusion ; continuons encore à la supposer négligeable, et proposons-nous de montrer que, de l'une des courbes  $i = \varphi(K)$  l'on pourrait déduire la courbe cherchée de répartition des mobilités.

Le problème qui se pose ici, est analogue à celui de la répartition de l'énergie dans un spectre anormal.

Dans un tel spectre, des bandes de largeurs égales, sur le spectre, ne correspondent pas à un même intervalle  $\Delta\lambda$  de longueur d'onde.

Toutefois, si l'on a déterminé, expérimentalement la courbe  $W = \varphi(\lambda)$ , des énergies reçues par des bandes d'égale largeur, on peut en déduire la courbe de répartition, en divisant, par exemple, chaque valeur de  $W$ , par l'intervalle  $\Delta\lambda$  correspondant.

Dans le cas actuel, la courbe  $i = \varphi(K)$ , représente pour chaque valeur de  $K$ , une quantité proportionnelle au nombre d'ions contenus dans une bande d'épaisseur  $\Delta K = \frac{K}{16}$ , variable avec  $K$ .

Nous pourrions donc déduire la courbe de répartition, de la courbe  $i = \varphi(K)$ , en réduisant chaque ordonnée de cette courbe à ce qu'elle serait, si l'intervalle  $\Delta K$  était constant ; égal, par exemple, à sa valeur pour la mobilité  $K_\mu$ , qui correspond au maximum de la courbe expérimentale.

Dans ce but on divisera chaque ordonnée de la courbe  $i = \varphi(K)$ , par le facteur  $\frac{K}{K_\mu}$ .

Ce facteur de correction que j'appellerai « *coefficient de pouvoir séparateur* » prend d'autant plus d'importance que le spectre est plus étalé.

Dans le tableau des mesures reproduit, chapitre II, les

valeurs de  $K$  sont portées dans la colonne v, celles du coefficient de pouvoir séparateur  $C_s$  dans la colonne vii.

On voit que  $K$  varie de 1,29 à 3,05;  $K_\mu$  est égal à 2,09; le coefficient de pouvoir séparateur varie de 0,6 à 1,5 environ.

Il résulte, en résumé, de cette analyse que, s'il était possible de se placer dans des conditions expérimentales telles, que la diffusion soit négligeable, les courbes expérimentales  $i_1 = \varphi_1(K)$  et  $i_2 = \varphi_2(K)$  obtenues par les deux méthodes coïncideraient, et l'on en pourrait facilement déduire la courbe de répartition dont l'équation serait  $n = \frac{K}{K_\mu} \varphi(K)$ .

**24. Influence de la diffusion.** — A cause de l'étroitesse de la fenêtre de sortie, il est malheureusement impossible, sans une augmentation exagérée du champ, de rendre négligeables les pertes dues à la diffusion; il y a donc lieu d'essayer d'en préciser les effets.

Les ions qui pénètrent à chaque admission sont de mobilités différentes.

Soient  $n_0$  et  $n'_0$  les nombres des ions de mobilités respectivement  $K$  et  $K'$  (plus exactement les nombres des ions dont les mobilités sont comprises dans des bandes d'épaisseurs  $\frac{K}{16}$  et  $\frac{K'}{16}$ , prises par moitié de part et d'autre des mobilités  $K$  et  $K'$ ).

Soient  $V$  et  $T$ ,  $V'$  et  $T'$ , les conditions de tension et de vitesse de rotation favorables à l'arrivée des ions de mobilités  $K$  et  $K'$ , et soient  $p$  et  $p'$  les pertes respectives des deux espèces d'ions pendant la traversée de la botte.

Dans les conditions  $V$ ,  $T$ , ou  $V'$  et  $T'$ , l'électrode recevra respectivement  $n_0 - p$  ions de mobilité  $K$  et  $n'_0 - p'$  ions de mobilité  $K'$ .

Le rapport  $\frac{i'}{i}$  des intensités de courant sera égal à  $\frac{n'_0 - p'}{n_0 - p}$ .

Pour que la courbe de répartition déterminée à l'échappe-

ment, soit identique à la courbe de répartition cherchée à l'admission, il est nécessaire que  $\frac{n'_0 - p'}{n_0 - p}$  soit égal à  $\frac{n'_0}{n_0}$ .

Il faut pour cela, ou bien que  $p' = p = 0$ , c'est-à-dire que les pertes par diffusion soient négligeables; ou bien que  $\frac{p'}{p} = \frac{n'_0}{n_0}$ , c'est-à-dire que les nombres des ions des différentes mobilités qui se perdent par diffusion, soient proportionnels aux nombres des ions de ces mobilités.

Une analogie empruntée à la lumière rend cette conclusion presque évidente: si l'on fait tomber sur un appareil dispersif, un mélange de deux radiations dont les intensités sont  $I_0$  et  $I'_0$ , le rapport  $\frac{I}{I'}$  des intensités dans le spectre ne sera égal à  $\frac{I_0}{I'_0}$  que si l'absorption de l'appareil est nulle, ou proportionnelle à l'intensité incidente de chaque radiation.

**22. Evaluation des pertes par diffusion.** — Nous avons vu au § 11 du chapitre II, que les ions de mobilité  $K$  se trouvent immédiatement après la fermeture de la fenêtre d'entrée, répartis à l'intérieur d'un volume parallélépipédique, ayant pour base le parallélogramme  $MNM'N'$  (fig. 6) et pour hauteur la hauteur des fenêtres. Soit  $U$  ce volume.

Soient,  $O$  et  $O'$  les centres des fenêtres;  $Ox, Oy, Oz$ , 3 axes de coordonnées rectangulaires,  $Ox$  étant dirigé dans le sens du champ, c'est-à-dire suivant  $OO'$ .

Considérons le volume  $U$ , animé de la vitesse de translation  $K \frac{l}{V}$ , suivant  $OO'$ .

Les ions perdus par diffusion pendant la traversée de la boîte, sont ceux qui sortent de ce volume  $U$ , par les faces perpendiculaires à  $Oy$  ou à  $Oz$ .

Soit  $\sigma_0$ , la concentration moyenne des ions, dans le volume  $U$ , aussitôt après l'admission, on a  $\sigma_0 = \frac{n_0}{U}$ .

Le nombre d'ions qui passent pendant un temps  $dt$  à tra-

vers un élément de surface latérale  $dS$  du volume  $U$ , perpendiculaire à  $Oy$  ou  $Oz$  est :

$$-D \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial r} \cdot dS \cdot dt$$

$D$  étant le coefficient de diffusion des ions de mobilité  $K$ ,  $\frac{\partial \sigma}{\partial r}$ , étant, à l'instant  $t$ , le gradient de concentration dans la direction  $Mr$  (parallèle à  $Oy$  ou à  $Oz$ ) au point  $M$ , centre de l'élément  $dS$ .

Le nombre d'ions perdus à travers toute la surface latérale du volume  $U$  pendant le trajet est :

$$p = - \int_s D \frac{\partial \sigma}{\partial r} dS \cdot dt$$

somme rapportée à toute l'aire  $S$  des faces perpendiculaires à  $Oy$  ou à  $Oz$  et au temps  $t$  de la durée de trajet.

La détermination exacte de cette intégrale me paraît impossible étant données les conditions expérimentales.

C'est une fonction de  $D$ , de  $t$  et du nombre  $n_0$  d'ions de l'espèce considérée qui sont entrés dans le volume  $U$  à l'admission. Cette fonction s'annulerait si l'une de ces trois quantités était nulle ; on peut donc poser en première approximation

$$p = An_0 \cdot D \cdot t$$

$A$  étant une constante. Si l'on remarque que le coefficient de diffusion est proportionnel à la mobilité on a :

$$p = \alpha n_0 K t$$

$\alpha$  étant une constante.

Il y a lieu de chercher quelles suggestions fournit cette expression dans l'emploi de l'une ou l'autre des méthodes utilisées.

1° *Méthode à tension fixe.* — La durée de trajet  $t$ , des

ions de mobilité  $K$  est inversement proportionnelle à  $K$ , et par suite :

$$p = \alpha_1 n_0$$

$\alpha_1$  étant une constante,

Nous arrivons à ce résultat que, dans l'emploi de la méthode à tension fixe, la perte par diffusion, des ions de mobilité  $K$ , est proportionnelle au nombre des ions de cette mobilité à l'admission.

Nous avons vu au paragraphe précédent que, dans ce cas, la courbe de répartition à l'échappement était la même qu'à l'admission.

*Dans l'emploi de la méthode à tension fixe, il n'y a donc pas lieu de faire de correction de diffusion.*

2° *Méthode à tension variable.* — La durée de trajet est alors la même pour les ions de toutes les mobilités :  $(t = \frac{T}{2})$ , et par suite :

$$p = \alpha_2 n_0 K$$

$\alpha_2$  étant une constante.

La perte par diffusion des ions de mobilité  $K$ ; n'est pas uniquement proportionnelle à leur concentration, il y a donc lieu de faire une correction.

Le coefficient  $\alpha_2$  ne pouvant être déterminé, la correction à apporter n'est pas calculable.

Heureusement, on peut la déterminer, expérimentalement de façon approximative.

**23. Détermination expérimentale de la correction de diffusion dans la méthode à tension variable.** — Il s'agit d'évaluer comment varient les pertes par diffusion dans la traversée de la boîte en fonction de la tension établie entre les joues.

Dans ce but, le plateau  $P_2$  porte, ainsi qu'il a été dit, deux fenêtres. Lors de la première série d'expériences, ces fenêtres étaient diamétrales et exactement en regard des deux fenêtres du plateau  $P_1$ ; dans la deuxième série d'expériences,

$P_1$  n'avait plus qu'une fenêtre,  $P_2$  en avait encore deux, l'une exactement en regard de celle de  $P_1$ , l'autre décalée de  $90^\circ$  en arrière dans le sens du mouvement (Chapitre I, fig. 3). Dans les deux cas, grâce aux fenêtres qui sont exactement en regard sur les deux plateaux, on peut fixer ceux-ci, dans une position telle que, étant au repos, les fenêtres d'entrée et de sortie de la boîte soient complètement ouvertes.

Lorsque les champs sont établis, on observe dans ces conditions, un courant d'ionisation, dont l'intensité  $I$ , est fonction de la tension  $V$  établie entre les joues.

Les intensités de ce courant peuvent être mesurées par la méthode de vitesse de déviation.

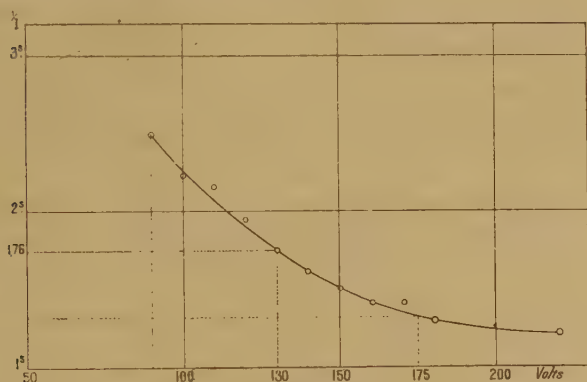


Fig. 9 bis.

La courbe précédente (fig. 6 bis) a été construite, en portant en abscisses, les tensions entre les joues, en ordonnées, les temps, mis par le spot, pour défilér d'un nombre déterminé de divisions sur l'échelle, c'est-à-dire des quantités proportionnelles aux inverses des intensités.

Au moyen de cette courbe, il est possible de faire, approximativement tout au moins, la correction cherchée.

En effet, cette courbe nous montre que lorsque par exemple la tension varie de 175 à 130 volts,  $\frac{1}{I}$  devient deux

fois plus grand, c'est-à-dire que les pertes par diffusion absorbent la moitié de l'intensité.

Pour tenir compte des pertes par diffusion ; il faudra donc multiplier les intensités mesurées, par un coefficient dont les valeurs sont, pour chaque tension, justement proportionnelles aux ordonnées de la courbe  $\frac{I}{I} = \varphi(V)$ .

Ce coefficient peut être pris arbitrairement égal à l'unité, pour la valeur  $V_\mu$  de  $V$ , qui correspond au maximum, soit 130 volts, dans l'exemple indiqué (voir tableau, chap. II), le coefficient de correction, relatif à une tension  $V$ , sera alors égal au rapport des ordonnées de la courbe  $\frac{I}{I} = \varphi(V)$ , pour la vapeur  $V$  et la valeur  $V_\mu$ . Dans le cas actuel, l'ordonnée  $\varphi(V_\mu) = 1,76$ ,

Ces coefficients  $C_d$ , sont portés dans la colonne vi du tableau, on voit qu'ils varient entre 0,66 et 1,42 environ.

**24. Objections.** — Nous venons de voir que la correction de pouvoir séparateur revient à diviser les intensités mesurées expérimentalement, par un coefficient  $C_s$ , qui peut varier dans de larges limites (de 0,62 à 1,47 dans l'exemple indiqué) c'est-à-dire qui modifie de plus du simple au double les résultats expérimentaux, relatifs aux mobilités extrêmes.

De même la correction de diffusion revient à multiplier les intensités par un coefficient  $C_d$ , variant, lui aussi, dans de larges limites par exemple 0,66 à 1,42.

La première correction est inhérente à la méthode et ne peut être évitée ; heureusement, l'on peut remarquer qu'elle est théoriquement correcte.

La deuxième correction, pourrait être diminuée, en opérant sous des tensions plus élevées. La courbe  $\frac{I}{I} = \varphi(V)$  montre en effet, que les variations de  $\frac{I}{I}$ , s'atténue considérablement, lorsque la tension s'élève. Malheureusement ; élever

la tension, c'est diminuer la durée du trajet, et l'on est conduit à augmenter exagérément la vitesse de rotation ou à diminuer l'écartement angulaire entre les fenêtres d'entrée et de sortie.

C'est en partie, pour cette raison que j'ai dans la deuxième série d'expériences, utilisé *des fenêtres disposées à angle droit, au lieu de fenêtres diamétrales* ; mais cet expédient a l'inconvénient de diminuer le pouvoir séparateur, qui est, comme je l'ai montré, inversement proportionnel à l'écart angulaire des fenêtres d'entrée et de sortie.

Une autre objection peut être faite à ce mode de correction, c'est qu'il n'est pas théoriquement tout à fait correct.

En effet, le coefficient  $C_D$ , est déterminé en étudiant la diffusion de l'ensemble des ions, puisque tous les ions peuvent passer lorsque les plateaux sont au repos ; or les ions de grandes mobilités ont un coefficient de diffusion plus grand que celui des ions peu mobiles.

On peut aussi se demander, s'il est légitime de supposer, que les effets de la diffusion, sont indépendants de la largeur de l'ouverture des fenêtres ; et si, par conséquent, la correction de diffusion est la même lorsque les plateaux sont arrêtés et les fenêtres complètement ouvertes, ou lorsque les plateaux sont en mouvement, et que, par suite, l'ouverture des fenêtres varie.

J'ai vérifié expérimentalement que l'allure de la courbe  $\frac{I}{I} = \varphi(V)$ , est sensiblement indépendante de l'ouverture des fenêtres jusqu'à ce qu'elles soient presque fermées ; mais dans ces conditions, le nombre d'ions qui passent est très réduit et la correction à apporter de ce chef paraît négligeable.

L'importance des corrections nécessaires pour obtenir la courbe de répartition pourrait donc donner des doutes sur l'exactitude de cette courbe.

Fort heureusement, les corrections à apporter dans la

seconde méthode sont de sens contraire. Lorsque la mobilité des ions augmente, l'intervalle  $\Delta K$  augmente, les courants reçus sont augmentés, et nous venons de voir, qu'il fallait pour cette raison, diviser les intensités mesurées par un coefficient  $C_s$  ; mais en même temps la diffusion s'exagère, les courants reçus sont diminués et il faut de ce fait multiplier les intensités mesurées par un coefficient  $C_d$ .

Or, en opérant dans les limites convenables de tension, on peut fort heureusement s'arranger, pour que ces deux corrections soient sensiblement égales.

Ceci ressort nettement de l'examen du tableau I colonne VIII, où les rapports  $\frac{C_d}{C_s}$  ont été inscrits ; on voit que ce rapport varie entre 0,97 et 1,03 ; il en résulte que, dans la mesure où les facteurs de correction peuvent être considérés comme exacts, l'ensemble des deux corrections est nul et que la courbe expérimentale  $i_2 = \varphi_2(K)$  donne directement la loi de répartition des ions.

A cause de cette circonstance favorable, j'estime que cette deuxième méthode fournit plus exactement que la première, la courbe de répartition ; comme cette deuxième méthode est d'une mise en œuvre plus commode, car il est plus facile, de faire varier et de mesurer la tension que la vitesse de rotation ; c'est elle que j'ai employée de préférence.

**25. Vérifications.** — Il était toutefois nécessaire de vérifier que les deux méthodes conduisent à des résultats semblables.

Si, en effet, ces méthodes sont correctes, la courbe de répartition déduite de la courbe  $i_1 = \varphi_1(K)$  (après correction de pouvoir séparateur), et la courbe de répartition déduite de la courbe  $i_2 = \varphi_2(K)$  (après correction de pouvoir séparateur et de diffusion) *doivent coïncider*.

Les deux courbes suivantes, relatives à l'air, montrent qu'il en est approximativement ainsi (fig. 10 et 11),

On trouvera au chapitre VI, figure 31, une vérification meilleure encore (répartition des ions positifs dans l'anhydride carbonique).

Cette concordance est une justification très précieuse de la légitimité de la méthode.

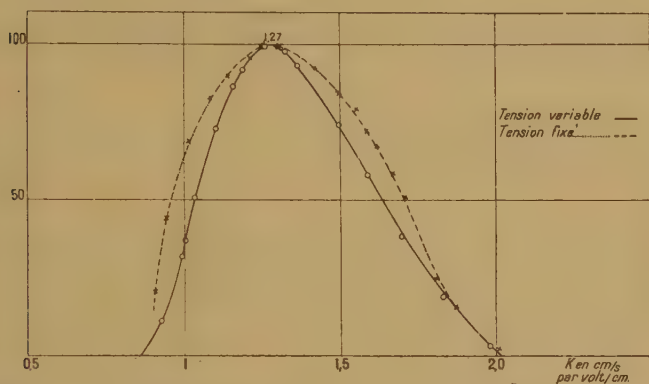


Fig. 10. — Courbes de répartition des ions positifs dans l'air sec.

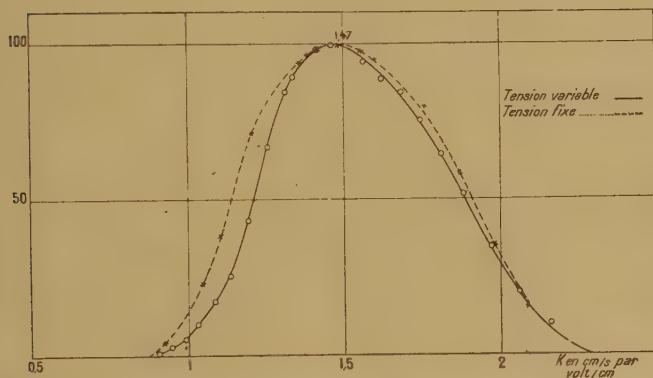


Fig. 11. — Courbes de répartition des ions positifs dans l'air saturé de vapeur d'eau.

26. Résumé. — Je considérerai donc en résumé comme établi :

1° *Qu'il existe une répartition des mobilités qui apparaît comme continue, dans les limites du pouvoir séparateur;*

2° *Qu'il est possible de déterminer approximativement la loi de répartition des ions de différentes mobilités.*

Dans le chapitre suivant, je vais indiquer les premiers résultats obtenus : ils sont relatifs à l'air à différents degrés d'humidité.

---

## CHAPITRE IV

J'indiquerai dans ce chapitre les premiers résultats obtenus par la méthode qui vient d'être exposée ; ils sont relatifs à l'air.

**26. Courbes de répartition des mobilités dans l'air.** — Une canalisation spéciale permettait d'amener dans la cloche, préalablement vidée, de l'air puisé à l'extérieur du Laboratoire ; cet air était filtré sur un tampon de coton de quelques centimètres d'épaisseur.

J'ai ainsi déterminé, au début, un grand nombre de courbes de répartitions dont le manque de concordance me fut une cause de soucis, tant que je n'eus pas étudié, systématiquement, l'effet des différences d'état hygrométrique de l'air utilisé.

A cette fin, j'ai opéré avec de l'air saturé d'humidité, en plaçant et laissant sous la cloche une capsule contenant de l'eau. Pour obtenir rapidement la saturation, on fait d'abord le vide dans la cloche, on provoque ainsi l'ébullition de l'eau pendant un certain temps, puis on laisse entrer l'air.

Pour opérer avec de l'air sec, je plaçais sous la cloche des capsules contenant de l'anhydride phosphorique, j'introduisais l'air extérieur humide, et je faisais, à intervalles, un certain nombre d'expériences permettant de suivre la déformation des courbes de répartition au fur et à mesure des progrès de la dessiccation. Au bout de deux à trois jours les résultats se fixent.

Les variations sont beaucoup plus importantes que celles

que l'on pourrait attendre du fait de la diminution de pression due à l'absorption de la vapeur d'eau, elles sont d'ailleurs en sens contraire dans le cas des ions négatifs et je n'ai pas tenu compte des effets dus à la variation de pression.

Les courbes suivantes (fig. 12) donnent les résultats de ces expériences pour les ions positifs.

La courbe I est relative à de l'air sec, ayant séjourné

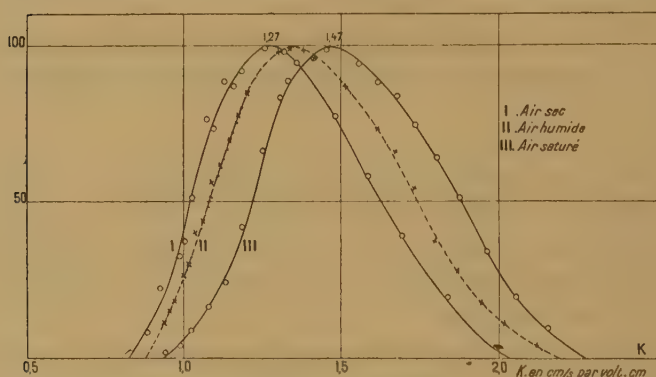


Fig. 12. — Influence de l'humidité sur la répartition des ions positifs dans l'air.

huit jours en présence de  $P_2O_5$ ; la courbe II, à de l'air humide puisé directement de l'extérieur, la courbe III à de l'air saturé d'humidité à une température de  $12^\circ$ , ce qui correspond à une tension de vapeur de 12 mm. de mercure environ.

Ces courbes suggèrent quelques remarques :

## 27. 1<sup>o</sup> Courbe de répartition des ions positifs dans l'air sec.

— On voit que les mobilités des ions positifs sont comprises entre 0,8 et 2,0 environ (les limites obtenues par extrapolation manquent de précision) avec comme mobilité la plus probable  $K = 1,27$ .

La courbe a l'allure générale des courbes de probabilité.

L'ordonnée du maximum de la courbe a été prise inten-

tionnellement égale à 100, afin que les différentes ordonnées indiquent immédiatement le pourcentage des ions des différentes mobilités par rapport aux ions les plus nombreux.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus par d'autres expérimentateurs.

|             |      | Source d'ionisation | Méthode             |
|-------------|------|---------------------|---------------------|
|             |      | —                   | —                   |
| Zélény. . . | 1,36 | rayons X            | Courant gazeux      |
| Langevin. . | 1,60 | —                   | Méthode de Langevin |
| Wellisch. . | 1,54 | —                   | —                   |
| Blanc. . .  | 1,27 | —                   | Champ alterné       |

On voit que ces nombres, compris entre les limites extrêmes que j'indique, sont assez divergents. Ces divergences s'expliquent : 1° en remarquant ainsi que je le montrerai au chapitre V, que toutes les méthodes utilisées reposent sur l'hypothèse d'une mobilité unique, qu'elles déterminent le plus souvent par extrapolation ; 2° par le fait que l'air employé était plus ou moins bien desséché : la méthode de Zélény par exemple, qui exige de grandes quantités de gaz, est un peu sujette à caution à ce point de vue.

28. 2° Courbe de répartition des ions positifs dans l'air saturé d'humidité à 12°. — La courbe III représente la répartition dans l'air saturé de vapeur d'eau. On voit qu'elle est décalée par rapport à la courbe I du côté des plus grandes mobilités. Les valeurs limites sont sensiblement 0,95 et 2,3, la mobilité la plus probable est 1,47.

Contrairement à ce que l'on pourrait supposer *les ions positifs sont plus rapides dans l'air humide que dans l'air sec*. Une indication très nette dans ce sens avait déjà été fournie par Blanc <sup>(1)</sup>.

Blanc a utilisé pour les mesures de mobilité une méthode de champ alterné, qui nécessite pour les ions positifs, l'usage

(1) BLANC, *Journal de Phys.*, 1908, p. 830.

d'un champ auxiliaire limité par une toile, c'est-à-dire que sa méthode est une modification des méthodes de Rutherford et de Franck et Pohl, dont l'examen critique est fait en détail au chapitre V. Disons seulement ici : 1<sup>o</sup> que l'usage d'une toile est dangereux à cause de la pénétration du champ auxiliaire (que la toile limite imparfaitement), sur le champ utile ; 2<sup>o</sup> que c'est une méthode d'extrapolation, qui n'est légitime que dans l'hypothèse d'une seule mobilité. Ces réserves étant faites sur la signification des mesures, en valeur absolue ; il est bien certain, que la même méthode, appliquée dans les mêmes conditions, doit donner correctement le sens des variations des mobilités.

Or Blanc a obtenu  $K = 1,27$  dans l'air sec, et  $K = 1,47$  dans l'air saturé ; ce sont justement les valeurs des mobilités les plus probables, comme on vient de le voir, d'après les courbes de répartition.

**29. Courbe de répartition dans l'air humide.** — Pour des degrés hygrométriques intermédiaires, les courbes de répartition sont comprises entre les courbes extrêmes. La courbe II est l'une de celles obtenues au cours de la dessiccation ; ainsi qu'il a été dit précédemment, les courbes de répartition suivent, dans leur déplacement, les progrès de la dessiccation.

**30. Courbes de répartition des ions négatifs dans l'air sec.** — La courbe I (fig. 13) représente les résultats relatifs aux ions négatifs dans l'air sec.

En abscisses, sont portées, comme précédemment, les mobilités, mais à une échelle deux fois plus petite, à cause du plus grand étalement des courbes.

L'ordonnée du maximum a été prise égale à 100 pour les mêmes raisons que plus haut.

On voit que les mobilités sont comprises entre 1,35 et 3,30 environ, la mobilité la plus probable étant 2,16.

Comme pour les ions positifs la courbe a l'allure générale des courbes de probabilité.

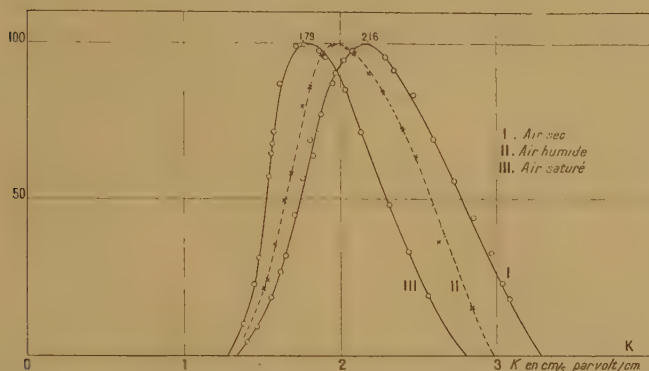


Fig. 13. — Influence de l'humidité sur la répartition des ions négatifs dans l'air.

Il est intéressant, ici aussi, de comparer ces résultats avec ceux obtenus par d'autres expérimentateurs :

|               |      | Source ionisante      | Méthode             |
|---------------|------|-----------------------|---------------------|
| Zéléný. . .   | 1,87 | rayons X              | Courant gazeux      |
| Langevin. . . | 1,70 | —                     | Méthode de Langevin |
| Wellisch . .  | 1,78 | —                     | —                   |
| Blanc . . .   | 2,0  | —                     | Champ alterné       |
| Loeb . . .    | 2,18 | effet photoélectrique | Rutherford          |

L'on voit que, ici encore, les résultats sont notablement divergents, quoique demeurant entre les limites extrêmes des courbes de répartition. Ces divergences s'expliquent par les mêmes raisons que celles qui ont été indiquées pour les ions positifs, ce que je montrerai, en détail, au chapitre V.

34. Courbe de répartition des ions négatifs dans l'air saturé d'humidité à 12°. — La courbe III (fig. 13) représente les résultats relatifs aux ions négatifs dans l'air saturé d'humidité à

12°. On voit qu'elle est fortement décalée par rapport à la courbe III du côté des mobilités plus petites. Les valeurs limites sont sensiblement 1,30 et 2,8, la mobilité la plus probable n'est plus que 1,79 au lieu de 2,16.

Contrairement au résultat obtenu pour les ions positifs, *les ions négatifs sont moins rapides dans l'air humide que dans l'air sec.*

Le sens de cette variation avait déjà été signalé par de nombreux expérimentateurs :

|               | Air sec | Air humide |
|---------------|---------|------------|
| Zélény . . .  | 1,87    | 1,51       |
| Blanc . . . . | 2,0     | 1,60       |

Les résultats les plus complets, à cet égard, ont été donnés récemment par Tyndall et Grindley <sup>(1)</sup>, ces auteurs ont trouvé en particulier :

| Pression de vapeur d'eau    | K    |
|-----------------------------|------|
| 0,01 mm. de mercure . . . . | 2,15 |
| 9,5 — . . . .               | 1,82 |
| 12,0 — . . . .              | 1,76 |

leur méthode, qui est exposée au chapitre suivant, doit, dans l'hypothèse d'une répartition de mobilités, conduire à la détermination de la mobilité la plus probable, et l'on voit qu'effectivement, leurs résultats concordent parfaitement avec ceux que j'ai obtenus : 2,16 dans l'air sec, 1,79 dans l'air saturé vers 12°, c'est-à-dire pour une tension de vapeur d'eau voisine de 12 mm. de mercure.

Sur la figure 13 la courbe II, tracée en traits mixtes, est l'une de celles obtenues au cours de la dessiccation de l'air. Les courbes de répartition suivent dans leur déplacement les progrès de la dessiccation.

J'essaierai de donner au chapitre VI une explication des effets de l'humidité sur la mobilité.

<sup>(1)</sup> TYNDALL et GRINDLEY, *Proc. of the Roy. Soc.*, vol. 110, fév. 1926, p. 341.

## CHAPITRE V

Dans ce chapitre, je me propose de passer en revue les différentes méthodes qui ont été utilisées pour la détermination des mobilités.

Les recherches, déjà anciennes, de Zélény, de Rutherford, de Langevin, sont classiques, j'en rappellerai seulement le principe en m'attachant surtout à montrer, suivant le point de vue qui m'intéresse, que, d'après la façon même dont elles ont été mises en œuvre par leurs auteurs, elles ne pouvaient établir l'existence d'une distribution de mobilités entre des limites assez rapprochées autour d'une mobilité moyenne.

J'exposerai plus longuement les travaux récents et leurs résultats. Les méthodes utilisées sont analogues, en principe, aux méthodes anciennes, elles ont été modifiées de façon à essayer de mettre en évidence, soit les transformations que peuvent subir les ions avec le temps, à partir du début de leur formation, soit l'existence de plusieurs groupes de mobilités.

Sur ce dernier point, les résultats manquent, en général, complètement de netteté, cet échec est dû, je pense, à la nature même des méthodes utilisées, ainsi que je vais essayer de le montrer.

Par contre, un travail récemment publié de W. Busse apporte sur ces questions un éclaircissement notable.

**32. Méthode de courant gazeux.** — C'est par une méthode de courant gazeux que Zélény<sup>(1)</sup> parvint à déterminer pour

(<sup>1</sup>) ZÉLÉNY, *Phil. Trans. A.*, vol. 195, 1901, 193.

la première fois les valeurs  $K_1$  et  $K_2$  des mobilités des ions positifs et négatifs.

Il ne saurait être question de rappeler ici le principe bien connu de sa méthode.

Étant donné le point de vue qui m'intéresse, j'attirerai seulement l'attention sur ce fait, que, selon cette méthode, les valeurs des mobilités ne sont obtenues qu'à la suite de deux *extrapolations* successives, qui ne sont légitimes que dans l'hypothèse d'une mobilité unique pour les ions de chaque signe.

Si, contrairement à ce qu'a supposé Zélény, on se place dans l'hypothèse d'une répartition de mobilités, tout ce que l'on peut dire des extrapolations qu'il a effectuées, c'est qu'elles doivent conduire à la valeur d'une mobilité intermédiaire entre les valeurs limites ; et c'est bien effectivement ce qui ressort du tableau suivant :

|               |        | Zélény | Mes résultats<br>K compris entre |
|---------------|--------|--------|----------------------------------|
| Air sec . . . | ions + | 1,36   | 0,8 et 2,0 max. 1,27             |
| — . . .       | ions — | 1,87   | 1,3 et 3,3 max. 2,16             |
| Air humide. . | ions + | 1,37   | 0,9 et 2,5 max. 1,47             |
| — . . .       | ions — | 1,51   | 1,3 et 2,8 max. 1,79             |

La méthode de Zélény a été longtemps abandonnée ; elle présente l'inconvénient de nécessiter de grandes quantités de gaz ; elle est d'une mise en œuvre longue et pénible, puisque la détermination d'une seule mobilité exige toute une série de mesures répétées sous différents débits. Elle été reprise dans ces dernières années, en particulier par Erikson, et dans un but très différent.

**33. Expériences de Erikson.** — Différentes hypothèses ont été faites pour expliquer les faibles coefficients de diffusion et les faibles mobilités des ions. En particulier, il a été suggéré (voir chap. VII) que les ions pourraient consister en des groupements plus ou moins complexes de molécules du gaz autour de centres chargés.

Si l'on accueille cette manière de voir, on est amené à supposer que la formation de ces groupements n'est probablement pas instantanée. Pour mettre en évidence de telles modifications dans la nature des ions, il était intéressant de rechercher expérimentalement si la mobilité d'ions récemment formés, d'ions jeunes, était la même que celle d'ions plus âgés.

Erikson a utilisé une méthode de courant gazeux.

Le tube cylindrique, employé par Zéléný, est remplacé par une boîte en forme de parallélépipède rectangle allongé (hauteur 4 cm. 5, largeur 5 cm.). Un aspirateur à hélice communique au gaz à étudier une vitesse de l'ordre de 4 à 5 m. par seconde, c'est-à-dire environ 25 fois plus grande que celle que Zéléný s'était cru autorisé à employer, pour être sûr de la régularité du courant gazeux.

Un champ uniforme est établi entre les parois supérieure et inférieure A et B de la boîte (fig. 14).

La paroi inférieure peut être déplacée dans son plan ; elle

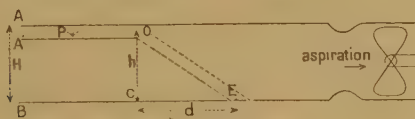


Fig. 14.

comporte une électrode isolée E, constituée par une bande métallique étroite, connectée à un électromètre. Les ions sont produits par une source de polonium placée en P ; leur âge, lorsqu'ils arrivent en O, dépend pour chaque vitesse du courant gazeux, de la distance PO que l'on peut modifier ; le plateau A', sur lequel repose la source, est maintenu au même potentiel que la paroi supérieure A.

A partir du point O, les ions décrivent des trajectoires rectilignes, avec une vitesse uniforme, résultante de la vitesse d'entraînement  $v$  du courant gazeux, et de la vitesse  $KX$  due au champ d'intensité  $X$ .

Il en est du moins ainsi, si l'on admet (comme le fait Erikson) que la vitesse du gaz est la même en tous les points du tube, même au voisinage des parois.

Si l'on suppose d'abord le filet d'ions très étroit, la diffusion négligeable, et aussi une seule mobilité  $K$ , les ions n'atteindront l'électrode (supposée très étroite) que pour une position bien déterminée de celle-ci, définie par la distance  $CE = d$ , telle que :

$$d = h \frac{V}{KX} \quad \text{avec } h = OC, \quad X = \frac{V}{H}$$

$V$  désignant la tension établie entre les parois A et B, situées à une distance  $H$ .

L'expérience consiste à mesurer le courant reçu par l'électrode, lorsque l'on fait varier la distance  $d$ , le champ et la vitesse du gaz restant fixes.

Dans tous les cas, quel que soit le signe des ions reçus et la position du polonium, c'est-à-dire l'âge des ions, les courbes obtenues, en portant en abscisses les distances  $d$ ,

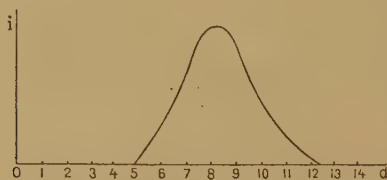


Fig. 15.

et en ordonnées les courants d'ionisation, ont la forme suivante (fig. 15), c'est-à-dire qu'elle présente un maximum *très fortement étalé*.

Pour les ions négatifs, dans l'air, avec les données expérimentales suivantes :  $v = 470$  cm./s.,  $V = 63,5$  volts,  $H = 4,2$  cm., la valeur de  $d$  qui correspond au maximum est 8,2 ; l'étalement porte sur 8 cm.,  $d$  pouvant être compris entre 5 et 13 cm.

L'existence de cet étalement, sur laquelle Erikson passe très rapidement, est au contraire très importante, au point de vue qui m'intéresse.

Si, en effet, le filet d'ions était extrêmement étroit, la diffusion et l'agitation du gaz négligeables, cet étalement ne pourrait s'expliquer que par l'existence de plusieurs mobilités.

Erikson <sup>(1)</sup> a discuté brièvement la question ; il évalue à 0,5 cm. (distance des plans A et A') la largeur initiale du filet gazeux ionisé. Remarquons que cette évaluation serait plutôt exagérée, par suite de l'absorption des ions par les parois.

Il évalue à 0,5 cm., de part et d'autre, l'épanouissement de ce filet d'ions, par suite de la répulsion mutuelle des ions ; (aucune indication n'est donnée sur la façon dont est faite cette évaluation) ; la section droite du filet d'ions serait donc de 1 cm. 5 à la hauteur de l'électrode ; la section de ce filet par le plan très oblique de l'électrode serait de 4 cm.

Sur les 8 cm. de l'étalement observé expérimentalement, 4, c'est-à-dire la moitié seulement, seraient ainsi expliqués.

Les 4 autres, dit Erikson, peuvent être sans doute attribués aux remous gazeux, bien que ceux-ci soient faibles comme on peut s'en rendre compte en introduisant de la fumée dans le tube.

Cette explication paraît suffisante à Erikson, il en conclut qu'il n'est pas nécessaire d'invoquer l'existence d'ions de différentes mobilités.

Je pense qu'il résulte, en effet, incontestablement de sa discussion, qu'il n'existe pas d'ions de mobilités extrêmement différentes, mais que l'on ne peut absolument pas en conclure qu'il n'existe pas une répartition de mobilités entre des limites assez rapprochées de la valeur  $K = 1,89$ , qui correspond au maximum de la courbe expérimentale.

(<sup>1</sup>) ERIKSON, *Phys. Rev.*, vol. XX, août 1922, p. 117.

Si l'on adopte cette seconde manière de voir, on peut chercher, par exemple, à quelles mobilités correspondraient les positions extrêmes de l'électrode. Or, si pour  $d=8,2$ , on a  $K=1,89$ ; pour  $d=5$ , on trouve  $K=3$ ; pour  $d=13$ , on trouve  $K=1,27$ ; *ce sont là, presque exactement, et la valeur de la mobilité la plus probable et les valeurs des mobilités limites que j'ai trouvées, ainsi que cela résulte de la courbe de répartition des ions négatifs dans l'air humide (voir chapitre IV, fig. 13, courbe II).*

Erikson n'a pas publié, à ma connaissance, la courbe  $i=f(d)$  relative aux ions positifs, si bien que je n'ai pu chercher si les mobilités limites déduites de cette courbe correspondaient bien avec celles que j'ai déterminées moi-même.

Je pense que la vérification relative aux ions négatifs n'est pas due à une simple coïncidence et que de l'expérience même de Erikson, on pourrait déduire l'allure générale de la courbe de répartition des mobilités.

**34. Variations de la mobilité avec l'âge des ions.** — Pour les ions négatifs, Erikson a obtenu une seule courbe  $i=f(d)$ , quelle que soit la position de l'agent ionisant, c'est-à-dire quel que soit l'âge des ions; il en conclut que la mobilité restant la même, les ions négatifs ne subissent pas de transformation.

Il n'en est pas de même des ions positifs: pour les ions jeunes, d'un âge inférieur à  $3/100$  de seconde, la courbe  $i=f(d)$  coïncide presque exactement avec celle des ions négatifs, la mobilité correspondant au maximum de cette courbe étant  $1,89$ .

Si les ions sont d'un âge supérieur à  $0\text{ s. }8$ , la courbe  $i=f(d)$  est analogue dans sa forme, mais elle est déplacée du côté des valeurs de  $d$  plus grandes, son maximum correspond à une mobilité  $1,36$ .

Pour des positions intermédiaires du polonium, c'est-à-

dire pour des ions d'âge intermédiaire, la courbe  $i=f(d)$  est déformée, elle présente deux maxima d'importance relative différente suivant l'âge des ions.

Erikson conclue de ces expériences : 1° que les ions négatifs sont identiques aux ions positifs jeunes, c'est-à-dire monomoléculaires, l'association des électrons avec une molécule étant à peu près instantanée ; 2° que les ions négatifs restent monomoléculaires tandis que les ions positifs deviennent assez rapidement bimoléculaires, la durée de vie à l'état monomoléculaire étant en moyenne au moins de 3/100 de seconde et au plus de 0 sec. 8.

Dans les conditions expérimentales où j'ai opéré, il devait exister des ions de différents âges, les plus jeunes ayant environ sans doute 1/100 de seconde.

On pourrait alors songer à expliquer la courbe de répartition de mobilités que j'ai obtenues pour les ions positifs, en supposant qu'il entre dans la boîte une certaine proportion d'ions jeunes, qui pourront évoluer à divers instants de leur durée de trajet ; c'est-à-dire, faire une partie de ce trajet avec une mobilité 1,89, l'autre, avec une mobilité 1,36, et par suite l'ensemble avec une vitesse moyenne comprise entre 1,36 et 1,89.

Cette explication est inadmissible, car, j'ai trouvé pour les ions positifs, des mobilités inférieures à 1,36 et des mobilités plus grandes que 1,89 ; ensuite elle est inapplicable aux ions négatifs qui seraient d'une seule espèce, et pour lesquels j'ai trouvé une courbe de répartition comme pour les ions positifs. Ces contradictions apparentes se trouveront expliquées par les résultats des expériences de Busse, dont il sera question un peu plus loin.

35. Expériences de Nolan (1). — Nolan s'est proposé de rechercher s'il existe différentes espèces d'ions caractérisées

(1) NOLAN, *Proceed. of the Roy. Irish. Acad.*, vol. XXXV, décembre 1920, p. 38.

par des mobilités différentes. Il emploie la méthode des courants gazeux, avec un dispositif analogue à celui de Erikson, toutefois, l'électrode qui reçoit les ions est immobile et très large, la vitesse du courant d'air est maintenue constante, l'expérience consiste à mesurer le courant d'ioni-

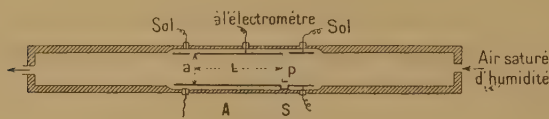


Fig. 16.

sation lorsque l'on fait varier la tension  $V$  établie entre l'électrode et un plateau parallèle A.

Le schéma de l'appareil est représenté figure 16.

|                                  |                |
|----------------------------------|----------------|
| Hauteur de l'appareil . . . . .  | $a = 10$ cm. 1 |
| Largeur. . . . .                 | $b = 31$ cm.   |
| Longueur de l'électrode. . . . . | $L = 25$ cm.   |

S : source = tube de radon.

P : écran de plomb épaisseur 1 mm. 2.

Dans ses expériences, Nolan a utilisé comme source d'ionisation, une ampoule d'émanation du radium placée en S, surmontée à petite distance d'une feuille de plomb de 1 mm. d'épaisseur. Le choix de l'émanation paraît assez malheureux, à cause de l'ionisation de tout l'appareil, que peuvent provoquer les rayons  $\gamma$  pénétrants et les rayons  $\beta$  secondaires.

Nolan a remarqué l'influence considérable de l'humidité sur les résultats ; ses recherches ont porté sur de l'air saturé, car il est à peu près impossible de dessécher parfaitement les grandes quantités d'air qu'exige la méthode de courant gazeux.

A cause de l'ionisation générale due aux rayons pénétrants, on peut prévoir que le courant  $i = f(V)$  augmente d'abord de façon continue lorsque  $V$  augmente. Mais, pour une certaine valeur de la tension, les ions en grand nombre, créés au voisinage de la source, commenceront à arriver à

l'électrode ; la courbe  $i = f(V)$  présentera un coude, permettant de déterminer ce voltage critique et la mobilité correspondante. Si la courbe présente plusieurs coudes, Nolan pense qu'aux différents voltages critiques, ainsi définis, correspondent des mobilités distinctes  $K$ , données par la formule :

$$VK = \frac{\Delta \cdot a}{L \cdot b}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta \dots \text{débit du gaz.} \\ a \dots \text{distance des plateaux.} \\ L \dots \text{longueur du plateau.} \\ b \dots \text{largeur du tube.} \end{array} \right.$$

Les résultats de ces mesures sont traduits par les courbes telles que (1) et (2) (fig. 17 et 18).

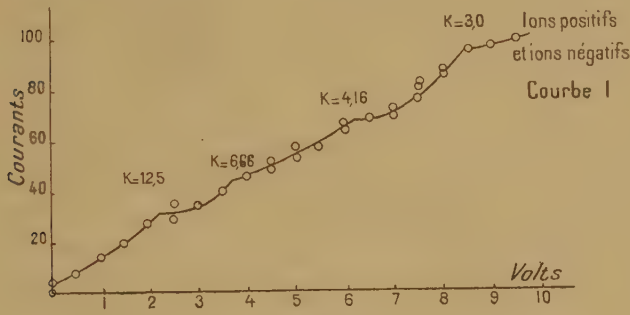


Fig. 17.

Nolan conclut à l'existence : 1° d'ions positifs et négatifs de grande mobilité :

12,5    6,66    4,16    3,0 en cm./s. par volt/cm.

2° D'ions positifs de mobilités 2,07, 1,78, 1,59, 1,45 ; le coude relatif à la mobilité 1,45, étant particulièrement bien marqué ;

3° D'ions négatifs de mobilité 2,0, 1,78, 1,54, 1,36 ; le coude 1,78 étant particulièrement bien marqué.

Dans mes expériences, je n'ai obtenu aucune indication de l'existence d'ions de mobilité supérieure à 3. Cette existence me paraît extrêmement douteuse : 1° parce que les coudes

que présente la courbe 1 sont très discutables ; 2<sup>o</sup> parce que les expériences de Nolan ont été reprises par Blackwood (1), avec un appareil identique, et, qu'en prenant des précautions pour la régularité de la vitesse du courant d'air, il a trouvé une courbe parfaitement continue.

Avant de discuter les résultats relatifs aux mobilités plus

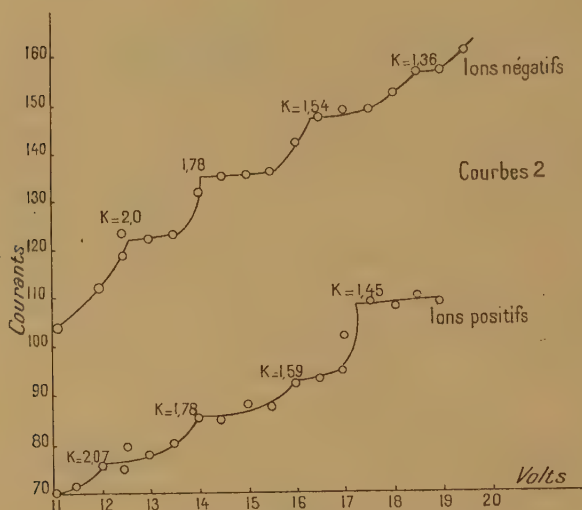


Fig. 18.

faibles, je crois bon de faire remarquer, que l'existence de coudes, dans les courbes de Nolan, ne démontre pas, comme il semble le croire, l'existence de groupes distincts de mobilités. Si l'on admet l'existence d'une courbe de répartition de mobilités continue, tout changement de courbure dans cette courbe, et en particulier le passage par un maximum, devra se manifester par un coude dans la courbe de Nolan.

Conformément à cette manière de voir on peut remarquer que, justement, les seuls coudes assez nets dans les courbes de Nolan, correspondent aux mobilités 1,45 pour les ions

(1) BLACKWOOD. *Phys. Rev.*, vol. 20, p. 499, nov. 1922.

positifs et 1,78 pour les ions négatifs, qui sont presque exactement, celles des maximum des courbes de répartition que j'ai trouvés pour l'air saturé humide. Les autres coudes, moins marqués (mobilités 2,07, 1,36) correspondent approximativement aux extrémités ou aux points d'inflexion des courbes de répartition.

Il résulte en résumé, de cette analyse qu'une partie des résultats de Nolan est complètement à rejeter. Ceux qui subsistent, sont à interpréter différemment : les coudes qu'il obtient dans ses courbes expérimentales, correspondent, non à des groupes distincts de mobilités, mais à des points remarquables des courbes de répartition.

Je viens de trouver une confirmation de ces conclusions dans un travail récent de W. Busse dont on trouvera l'exposé à la fin de ce chapitre.

**36. Méthode de M. Langevin.** — M. Langevin a indiqué une méthode très intéressante de mesure des mobilités, qui a été reprise par d'autres expérimentateurs, notamment par Wellisch, qui l'a utilisée pour de nombreux gaz simples ou composés.

J'en rappelle le principe. Pour créer l'ionisation, M. Langevin a utilisé les rayons X provenant d'une seule décharge d'une bobine de Rhumkorff, cette décharge peut être considérée comme instantanée. L'ionisation est reproduite entre deux plateaux parallèles P et P'. Un champ X entraînant vers P les charges positives, est établi, depuis l'instant de la décharge pendant un temps  $t$ , après quoi on renverse le champ pendant un temps suffisant pour purger le gaz de tous les ions restants. L'expérience consiste à étudier les variations de la charge recueillie, lorsque  $t$  varie ; on peut en prévoir les résultats si l'on suppose : 1° l'ionisation uniforme ; 2° le champ uniforme (ce qui a lieu si le gaz est faiblement ionisé ; 3° la diffusion et la recombinaison négligeables (ce qui a lieu si le champ est intense) : soient, en

effet,  $K_1$  et  $K_2$  les mobilités *supposées uniques* des deux espèces d'ions ; soit  $n$ , la densité des ions c'est-à-dire le nombre de chaque espèce d'ions par unité de volume,  $S$  la surface des plateaux,  $l$  la distance qui les sépare.

On peut décomposer l'expérience en plusieurs périodes :

1°  $t \leq 0$ . Si le temps  $t$  est négatif ou nul, ce qui revient à dire qu'on renverse le champ, avant, ou à l'instant de la décharge de la bobine, le plateau P reçoit par unité de surface les ions négatifs en nombre  $nl$  qui apportent une charge négative  $Q_0$ . Sur la courbe obtenue en portant le temps  $t$  en

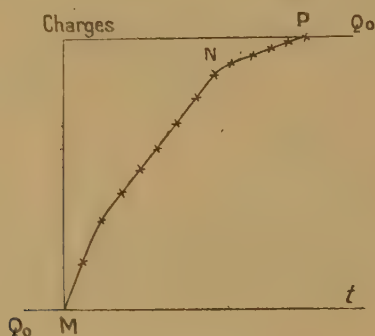


Fig. 19.

abscisses et en ordonnées les charges reçues, cette première partie de l'expérience correspond donc à la droite —  $Q_0M$  (fig. 19).

2° Si  $0 < t \leq \frac{1}{K_2} \frac{l}{X}$ , le plateau P reçoit, pendant le temps  $t$ ,  $nK_1Xt$  ions positifs par unité de surface, le plateau P',  $nK_2Xt$  ions négatifs, il reste donc, à l'instant  $t$ ,  $nl - nK_2Xt$  ions négatifs qui retourneront à P, après le renversement du champ, de telle sorte que P recevra :

$$nK_1Xt - (nl - nK_2Xt) = n(K_1 + K_2)Xt - nl,$$

charges positives élémentaires.

On doit donc s'attendre à ce que les charges reçues par P,

dans cette deuxième partie de l'expérience, varient linéairement avec  $t$ . En fait, la courbe qui représente les résultats expérimentaux s'incline progressivement, ce que l'on peut expliquer, qualitativement, par des effets de recombinaison, cette partie de la courbe est représentée sur la figure 19 extraite du mémoire de M. Langevin <sup>(1)</sup>, selon MN.

3° Si  $\frac{l}{K_2X} < t \leq \frac{l}{K_1X}$ , le plateau P' absorbe tous les ions négatifs avant le renversement du champ ; le plateau P reçoit **seulement les charges positives.**

$$nK_1Xl.$$

La courbe expérimentale est effectivement un segment de droite représentée en NP, plus inclinée que MN ; son coefficient angulaire théorique  $nK_1X$  est plus petit que celui de la portion MN.

4° Enfin si  $t \geq \frac{l}{K_1X}$ , le plateau P recueille tous les ions positifs créés par la décharge, la courbe représentative est la droite PQ<sub>0</sub>.

Ainsi, dans les conditions théoriques supposées réalisées d'une ionisation et d'un champ uniformes, d'une recombinaison et d'une diffusion négligeables et d'une *seule mobilité pour chaque espèce d'ions*, on peut prévoir que l'apport des charges est représentée en fonction du temps par 4 segments de droite se coupant à angle marqués en particulier en N et en P. La courbe expérimentale Q<sub>0</sub>MNPQ<sub>0</sub> semble justifier les hypothèses faites (l'inclinaison observée entre M et N étant attribuée aux effets de recombinaison) ; elle peut alors conduire à la détermination des deux mobilités. En effet, au point de rencontre N on a :

$$n(K_1 + K_2)Xt - nl = nK_1Xt$$

$$\text{d'où :} \quad K_2Xt - l = 0$$

(1) LANGEVIN. *Thèse de doctorat*, Paris 1902, p. 179.

D'où l'on déduit la valeur de  $K_2$ , la valeur de  $t$  qui correspond au coude N, ayant été déterminée par l'expérience. De manière analogue, la détermination du temps qui correspond au coude P donne la valeur de la mobilité des ions positifs  $K_1$ .

Cette méthode a fourni à M. Langevin les valeurs :

$$K_1 = 1,60 \quad K_2 = 1,70$$

et à Wellisch, qui a repris le même procédé :

$$K_1 = 1,54 \quad K_2 = 1,78$$

On doit évidemment se demander, si des résultats expérimentaux aussi nets, peuvent s'expliquer dans l'hypothèse d'une loi de répartition des mobilités telle que celle que j'ai indiquée ; en particulier une telle distribution est-elle compatible avec l'existence de coudes fortement marqués ?

Je me propose de montrer qu'il en est bien ainsi, et pour cela de construire *à priori*, sur les données des courbes de répartition, la courbe correspondant à l'expérience de M. Langevin, et de vérifier qu'elle est analogue à la courbe expérimentale.

Cette construction ne présente aucune difficulté ; avant toutefois d'en indiquer le principe, quelques remarques sont nécessaires au sujet des courbes de répartition.

Les courbes C et C' que j'ai données au chapitre III (fig. 12 et 13) ont été tracées de façon à donner arbitrairement la valeur 100 à l'ordonnée maxima ; ce qui a l'avantage de donner immédiatement le pourcentage des ions de différentes mobilités par rapport aux ions les plus nombreux ; l'échelle des abscisses, pour les ions négatifs, a été prise deux fois plus petite que pour les ions positifs, dont les mobilités s'évaluent sur un moindre intervalle. Dans ce mode de représentation, avec les échelles adoptées, les aires des deux courbes évaluées en  $\text{mm}^2$  sont différentes : 6 167 et 5 095. Il est facile, à partir de ces courbes, d'obtenir les

courbes de répartition rapportées à un même nombre total d'ions, par exemple 7 000 de chaque espèce d'ions ; et à une même échelle d'abscisse ; il suffit évidemment, de multiplier chaque ordonnée respectivement pour chaque courbe par les rapports  $\frac{7\,000}{6\,167}$  et  $\frac{7\,000}{2 \times 5\,095}$ . Le nombre 7 000, théoriquement arbitraire, a été choisi pour des considérations de commodités d'échelle. On obtient ainsi les courbes  $C_1$  et  $C_2$  (fig. 20) ;

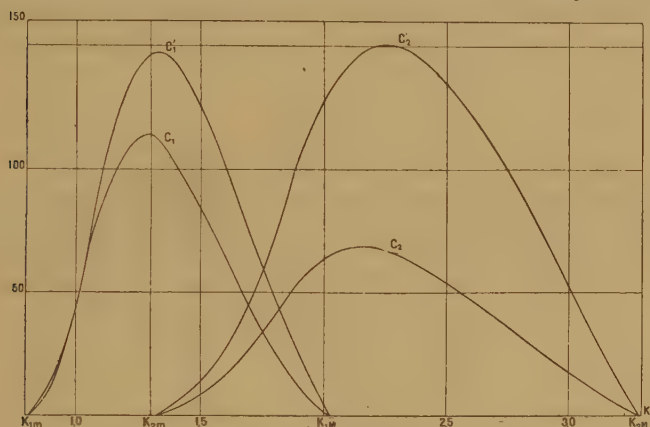


Fig. 20.

ce sont elles qui vont nous servir, puisque, dans l'expérience de M. Langevin, nous supposons que le faisceau de rayons X crée un nombre égal d'ions des deux signes.

Si nous supposons alors, que l'on refasse l'expérience, les valeurs remarquables des mobilités sont les valeurs limites :

$$K_{2M} > K_{1M} > K_{2M} > K_{1M}$$

$$3,30 > 2,02 > 1,32 > 0,82$$

Et les valeurs remarquables du temps, rangées, par ordre de valeurs croissantes sont :

$$0 < \frac{1}{K_{2M}} \frac{l}{X} < \frac{1}{K_{1M}} \frac{l}{X} < \frac{1}{K_{2M}} \frac{l}{X} < \frac{1}{K_{1M}} \frac{l}{X} ;$$

nous pouvons supposer  $l = 1$  et  $X = 1$ , les valeurs remarquables du temps sont alors :

$$0; \frac{1}{K_{2M}} = 0,303, \frac{1}{K_{1M}} = 0,495, \frac{1}{K_{2m}} = 0,757, \frac{1}{K_{1m}} = 1,22.$$

On peut scinder l'expérience en plusieurs phases séparées par les valeurs remarquables de  $t$ .

1°  $t \leq 0$ . Dans ce cas le plateau P, dont nous supposons la surface égale à l'unité, reçoit tous les ions négatifs, dont le nombre est :

$$\sum_{K_{2M}}^{K_{2m}} n_2 dK_2$$

$n_2$  représentant la densité des ions dont la mobilité est comprise entre  $K_2$  et  $K_2 + dK_2$ . Cette somme représente l'aire

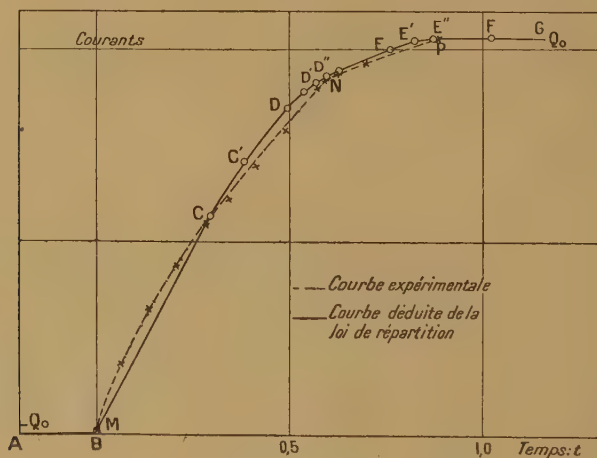


Fig. 21.

totale de la courbe de répartition des ions négatifs, soit 7 000 à l'échelle employée.

La droite AB (fig. 21) représente graphiquement cette première partie de l'expérience.

2°  $0 < t \leq \frac{1}{K_{2M}}$  c'est-à-dire  $0 < t \leq 0,303$ , le plateau P reçoit des ions positifs pendant le temps  $t$ , où le champ est favorable, puis, lorsque le champ est renversé, tous les ions négatifs qui n'avaient pu parvenir au plateau P'.

Le nombre d'ions positifs dont la mobilité est comprise entre  $K_1$  et  $K_1 + dK_1$ , dont la densité est  $n_1$ , est  $n_1 dK_1$ ; sous l'action d'un champ  $X$ , pendant le temps  $t$ , il en arrive  $n_1 K_1 dK_1 X t$  au plateau P; le nombre total d'ions positifs des différentes mobilités est :

$$\sum_{K_{1M}}^{K_{1m}} n_1 K_1 dK_1 X t.$$

Pendant le temps  $t$ , le nombre d'ions négatifs qui ont atteint P' est, avec des notations analogues :

$$\sum_{K_{2M}}^{K_{2m}} n_2 K_2 dK_2 X t$$

il subsiste donc  $7\,000 - \sum_{K_{2M}}^{K_{2m}} n_2 K_2 dK_2 X t$  ions négatifs à l'in-

stant  $t$ , qui retourneront vers P après le renversement du champ. En supposant  $X = 1$ , le plateau P recevra donc :

$$Q = \left[ \sum_{K_{1M}}^{K_{1m}} n_1 K_1 dK_1 + \sum_{K_{2M}}^{K_{2m}} n_2 K_2 dK_2 \right] t - 7000$$

Le coefficient de  $t$  peut se calculer; il représente la somme des aires des courbes  $C'_1$  et  $C'_2$ , que l'on peut déduire des courbes  $C_1$  et  $C_2$  en multipliant chaque ordonnée par son abscisse; les aires des courbes  $C'_1$  et  $C'_2$  sont 9 481 et 16 204 (fig. 20).

Le coefficient de  $t$  étant constant, la courbe représentative

de l'expérience, dans cette seconde phase, est une droite qui a été tracée en BC (fig. 21).

$$30 \frac{1}{K_{2M}} < t \leq \frac{1}{K_{1M}}, \text{ c'est-à-dire } 0,303 < t \leq 0,495.$$

Le plateau P reçoit, comme précédemment un nombre d'ions positifs égal à  $\sum_{K_{1M}}^{K_{1m}} n_1 K_1 dK_1 \cdot t$ .

Supposons par exemple  $t = \frac{1}{2,6} = 0,385$ , tous les ions négatifs dont la mobilité est supérieure à 2,6 auront atteint

le plateau P', leur nombre est  $\sum_{K_{2M}}^{2,6} n_2 K_2$  que l'on peut éva-

luer à l'aide de la courbe  $C_2$ ; une partie seulement des ions négatifs dont la mobilité est inférieure à 2,6 a atteint P', le nombre de ces ions est :

$$\sum_{2,6}^{K_{2m}} n_2 K_2 dK_2 t$$

que l'on peut évaluer à l'aide de la courbe  $C'_2$ , de telle sorte que le nombre des ions négatifs qui subsistent au moment du renversement du champ est :

$$7\,000 - \sum_{K_{2M}}^{2,6} n_2 dK_2 - \sum_{2,6}^{K_{2m}} n_2 K_2 dK_2 \times 0,385$$

Le plateau P reçoit donc :

$$Q = \left[ \sum_{K_{1M}}^{K_{1m}} n_1 K_1 dK_1 + \sum_{2,6}^{K_{2m}} n_2 K_2 dK_2 \right] 0,385 + \sum_{K_{2M}}^{2,6} n_2 dK_2 - 7\,000$$

Une équation analogue représente la variation de l'apport des charges, jusqu'à la valeur de  $t = 0,495$ . Cette phase de l'expérience est représentée par la branche de courbe CD (le

point C' correspond à la valeur  $t = 0,385$ ), cette branche est inclinée par rapport à la droite BC, comme cela a lieu dans la courbe expérimentale, sans qu'il soit nécessaire d'invoquer la recombinaison.

$$4^{\circ} \quad \frac{1}{K_{1m}} < t \leq \frac{1}{K_{2m}}, \text{ c'est-à-dire } 0,495 < t \leq 0,757.$$

On verrait facilement que dans cette 4<sup>e</sup> phase le plateau P reçoit :

$$Q = \sum_{K_{1m}}^K n_1 dK_1 + \sum_K^{K_{1m}} n_1 K_1 dK_1 t - \left[ 7\,000 - \sum_{K_{2m}}^K n_2 dK_2 - \sum_K^{K_{2m}} n_2 K_2 dK_2 t \right]$$

la valeur de  $K$  étant comprise entre  $K_{1m}$  et  $K_{2m}$  et telle que  $t = \frac{1}{K}$ . Cette phase de l'expérience correspond à la branche DE. Plusieurs points intermédiaires ont été déterminés ;

$$5^{\circ} \quad \frac{1}{K_{2m}} < t \leq \frac{1}{K_{1m}}, \text{ c'est-à-dire } 0,757 < t \leq 1,22.$$

L'arrivée des ions correspond à l'équation :

$$Q = \sum_{K_{1m}}^K n_1 dK_1 + \sum_K^{K_{1m}} n_1 K_1 dK_1 t \quad \text{avec} \quad K_{2m} > K > K_{1m}.$$

Les ions négatifs n'interviennent plus, car ils sont tous arrivés au plateau P' avant le renversement du champ.

Cette phase correspond à la courbe EF.

$$6^{\circ} \text{ Si enfin } \frac{1}{K_{1m}} < t, \text{ c'est-à-dire } 1,22 < t.$$

Tous les ions positifs atteignent P, la charge reçue n'augmente plus avec le temps ; cette phase correspond à la droite FG.

Cette courbe ABCDEFG, ainsi déduite théoriquement des

courbes de répartition que j'ai indiquées, présente les caractères essentiels de la courbe expérimentale de M. Langevin ; un premier palier suivant AB, deux coudes assez marqués, l'un au voisinage du point D'', l'autre en E'', enfin un second palier suivant E''G. Le point D'' correspond à la mobilité 1,70 comme le point N. On peut alors, pour mieux comparer les deux courbes, modifier l'échelle des ordonnées dans la courbe de M. Langevin, de manière à faire coïncider les points N et D'' ; la courbe ainsi modifiée est reportée en traits mixtes sur la figure 21. On voit qu'elle coïncide tout entière presque exactement avec la courbe théorique. En particulier, le point anguleux P, coïncide sensiblement avec le point E''. L'existence d'un changement de pente assez net au point N, provient sans doute de ce que les deux courbes de répartition (fig. 20) présentent un point d'inflexion au voisinage de la mobilité correspondante 1,70.

J'ai indiqué plus haut, les valeurs fournies par M. Langevin, 1,70, et par Wellisch, 1,76, pour la mobilité des ions négatifs ; ces valeurs sont notablement plus petites que celles données par les autres méthodes. Ce qui se trouve expliqué par la position du point d'inflexion des courbes de répartition, soit par rapport à la mobilité négative la plus rapide, soit même seulement par rapport à la mobilité la plus probable.

*Résumé.* — Il résulte de cette analyse, qu'il était nécessaire, je crois, de faire en détails :

1° Que l'existence des courbes de répartition de mobilités n'est nullement en contradiction avec les résultats expérimentaux fournis par la méthode de M. Langevin, que, bien au contraire, elle permet de les prévoir presque exactement ;

2° Que les différences des résultats numériques fournis par la méthode de M. Langevin et les autres méthodes sont expliquées. Elles résultent en définitive, d'une différence d'interprétation des courbes expérimentales. Les résultats de M. Langevin et ceux de Wellisch correspondent à des mobili-

tés intermédiaires entre les mobilités minima et la mobilité des ions les plus nombreux.

**37. Méthode de Rutherford.** — Rutherford a indiqué dès 1898, une méthode de mesure des mobilités, applicable lorsque l'ionisation est confinée dans une couche mince de gaz, et lorsque, de plus, les ions sont tous de même signe, comme c'est le cas pour l'ionisation produite par effet photoélectrique.

Sa méthode a été reprise avec quelques modifications du dispositif expérimental, par un grand nombre d'expérimentateurs notamment par Kovarik et par Loeb.

**38. Expériences de Loeb.** — Un plateau de zinc isolé, AB, est réuni à l'une des paires de quadrants d'un électromètre. Il est éclairé latéralement par la lumière ultra-violette. Parallèlement à AB, à une distance  $l$ , est disposé un plateau métallique CD. Les ions négatifs créés par les photoélectrons au voisinage de la lame AB, sont soumis à l'action d'un champ sinusoïdal, que l'on établit entre AB et CD.

Soit  $V = -V_0 \sin \omega t$ , la différence de potentiel entre AB et CD ; les ions négatifs ne peuvent quitter AB, que pendant la demi-période où CD est à un potentiel positif par rapport à AB ; pendant un temps  $dt$ , de cette dernière période favorable, un ion négatif, de mobilité  $K_2$ , parcourt un chemin

$$dx = K_2 \frac{-V_0 \sin \omega t}{l} dt$$

les ions négatifs qui peuvent parcourir le plus grand chemin, sont ceux qui sont émis au début de la demi-période favorable ; durant cette demi-période, il parcourent un chemin :

$$x_m = K_2 \frac{-V_0}{l} \int_0^{\frac{\pi}{\omega}} \sin \omega t dt = 2K_2 \frac{V_0}{l\omega}$$

si  $x_m < l$ , ces ions n'atteindront pas le plateau CD, ils reviendront au plateau AB pendant la demi-période suivante, le

plateau AB n'aura perdu aucune charge ; si  $x_m = l$ , ces ions atteindront le plateau CD s'y fixeront, le plateau AB commencera à perdre des charges négatives, c'est-à-dire qu'il se chargera positivement.

L'expérience consiste à déterminer les variations de l'intensité du courant de charge en fonction de  $V_0$  ; la valeur minima  $V_m$  de  $V_0$ , qui annule le courant est obtenue par *extrapolation* ; on en déduit la mobilité  $K_2$ , supposée unique, par la formule :

$$(1) \quad K = \frac{l^2 \omega}{2} \cdot \frac{1}{V_m}.$$

La courbe C (fig. 22), extraite d'un mémoire de Loeb (1) représente les résultats d'une expérience ; elle conduit par

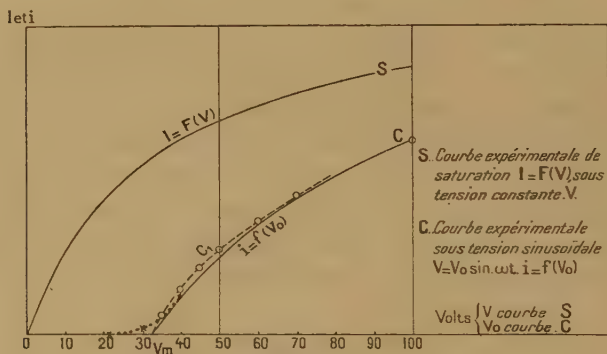


Fig. 22.

extrapolation à la valeur  $V_m = 32$  volts et à la valeur  $K = 2,21$ .

La valeur moyenne de  $K$  adoptée par Loeb, à la suite d'un grand nombre d'expériences, dont les résultats sont compris entre 2,14 et 2,23, est 2,18.

On peut remarquer que cette valeur 2,18, notablement

(1) LOEB. *Journ. of the Franklin Instit.* vol., 196, p. 537, 1923.

plus élevée que celles données par les autres méthodes, est extrêmement voisine de la valeur obtenue, comme mobilité la plus probable 2,16 d'après les courbes de répartition.

Cette concordance toutefois n'est pas satisfaisante, car il semble dans l'hypothèse d'une courbe de répartition de mobilités, que la valeur minima  $V_m$ , doive conduire à la mobilité maxima, c'est-à-dire à  $K_2 = 3,30$  environ, d'après les courbes de répartition.

Si l'on veut arriver à une conclusion certaine, il faut encore ici, comme dans le cas de la méthode de M. Langevin, examiner les choses de plus près. On peut à cette fin, essayer de déterminer quelle doit être la forme de la courbe  $i = f(V)$ ; soit dans l'hypothèse d'une seule mobilité, soit dans l'hypothèse d'une loi de répartition, et de comparer à la courbe expérimentale C obtenue par Loeb.

1° *Forme de la courbe  $i = f(V)$  dans l'hypothèse d'une seule mobilité  $K = 2,21$ .*

Si  $V_0$  est égal à  $V_m = \frac{l^2 \omega}{2K}$ , seuls, les ions partis exactement au début de la demi-période favorable, peuvent parvenir à l'autre plateau, leur nombre est nul. Si  $V_0 > \frac{l^2 \omega}{2K}$ , il peut arriver à l'autre plateau tous les ions partis de l'instant zéro à un instant final  $t_f$ , dont la valeur est liée à  $V_0$ , par une relation, qu'il est facile d'établir, en écrivant que le chemin parcouru de l'instant  $t_f$  à l'instant  $\frac{T}{2}$ , sous l'action du champ  $-V_0 \sin \omega t$ , est justement égal à  $l$ .

$$l = \int_{t_f}^{\frac{T}{2}} \frac{K}{l} V_0 \sin \omega t. dt,$$

d'où l'on tire :

$$\cos \omega t_f = \frac{\frac{l^2 \omega}{K}}{V_0} - 1 = \frac{2V_m}{V_0} - 1.$$

Il est facile de calculer la quantité d'ions qui passent dans

l'intervalle de temps 0,  $t_f$ ; sous l'action du champ  $V_0 \sin \omega t$ . En effet, d'après la courbe de saturation  $I = F(V)$  (courbe S, fig. 22), la quantité d'ions qui passent, sous une tension  $V$ , pendant un intervalle de temps  $dt$ , est :

$$dq = F(V)dt = F(V_0 \sin \omega t)dt$$

et pendant l'intervalle 0,  $t_f$  on aura :

$$q = \int_0^{t_f} F(V_0 \sin \omega t)dt.$$

C'est une fonction de  $V_0$ , dont on peut établir la représentation graphique. En effet, pour chaque valeur de  $V_0$ , il est facile de construire en fonction de  $t$  ou de  $\omega t$ , la courbe

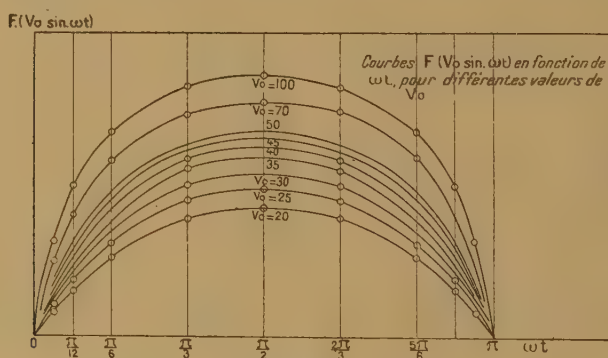


Fig. 23.

$F(V_0 \sin \omega t)$ , en utilisant la courbe de saturation S,  $I = F(V)$  de Loeb (fig. 22) ; le réseau des courbes ainsi obtenues pour différentes valeurs de  $V_0$  est représenté (fig. 23).

Ce réseau, une fois tracé, on obtient les quantités  $q$ , sous différentes tensions  $V_0$ , par l'évaluation graphique des aires des courbes correspondantes entre les limites zéro et  $\omega t_f$ .

Pour  $V_0 = 32, 35, 40, 45, 50, 70, 100$  volts, on a respectivement  $\omega t_f = 0^\circ, 34^\circ, 53^\circ, 65^\circ, 73^\circ 30', 94^\circ 30', 111^\circ$  et des aires égales à 0, 445, 990, 1470, 1810, 3075, 4240.

Ces aires sont proportionnelles aux quantités d'ions reçus pour les différentes valeurs de  $V_0$ ; on obtient ainsi la courbe  $C_1$  (fig. 22) que l'on peut comparer à la courbe expérimentale de Loeb, en choisissant l'échelle de façon à égaler les ordonnées pour une valeur particulière de  $V_0$ ,  $V_0 = 100$  volts par exemple. On voit que la courbe ainsi obtenue, tracée en traits mixtes coïncide presque avec la courbe de Loeb; il semble cependant que la tangente à l'origine soit moins inclinée, c'est-à-dire que la courbe expérimentale débute un peu moins brusquement que l'on ne pourrait s'y attendre dans l'hypothèse d'une seule mobilité; la différence est toutefois trop peu marquée pour qu'on puisse en tirer une conclusion bien certaine.

2° *Forme de la courbe  $i = f(V_0)$ , dans l'hypothèse d'une loi de répartition de mobilités.* — On peut essayer inversement de prévoir la forme de la courbe  $i = f(V_0)$ , dans l'hypothèse de la loi de répartition représentée au chapitre IV (fig. 13). Cette courbe pourra être construite par points; cherchons, par exemple, la valeur  $i_{40}$  de  $i$  pour  $V_0 = 40$  volts. Pour  $V_0 = 40$  volts, il pourra arriver des ions dont la mobilité est comprise entre 3,30 et 1,75 (cette valeur limite étant obtenue en remarquant que, si dans les conditions de distance des plateaux et de fréquence du champ, une mobilité 2,21 correspond à 32 volts, 1,75 correspondra à 40) et, pour obtenir la valeur  $i_{40}$ , il faut faire la somme des nombres d'ions de mobilités comprises entre 3,30 et 1,75, qui sont susceptibles d'atteindre le plateau CD sous tension alternative  $V = 40 \sin \omega t$ . Pour obtenir cette somme, il suffit de construire la courbe  $j(K)$  des intensités dues aux ions des différentes mobilités (pour  $V_0 = 40$ ) et d'évaluer l'aire de cette courbe entre les limites 3,30 et 1,75. Cette courbe  $j(K)$  peut se construire aussi par points. En effet, supposons d'abord que la courbe de saturation  $I = F(V)$  soit la même pour les ions de toutes les mobilités, alors le réseau des courbes  $F(V_0 \sin \omega t)$  de la figure 23 serait le même pour toutes les mobilités et

l'on peut construire un réseau de courbes (fig. 24) analogues à la courbe  $C_1$  donnant les intensités dues aux ions de diffé-

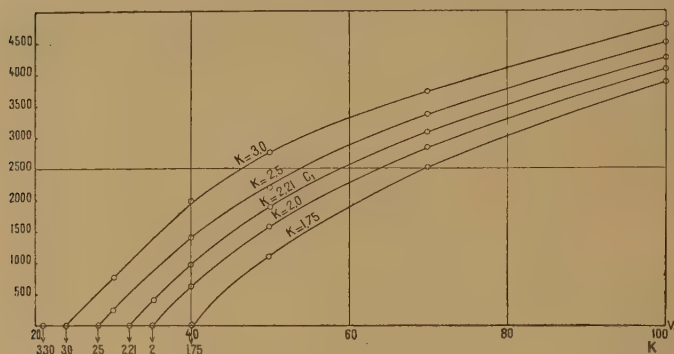


Fig. 24.

rentes mobilités sous différentes tensions alternatives. Mais l'intensité de courant dû aux ions d'une certaine mobilité,

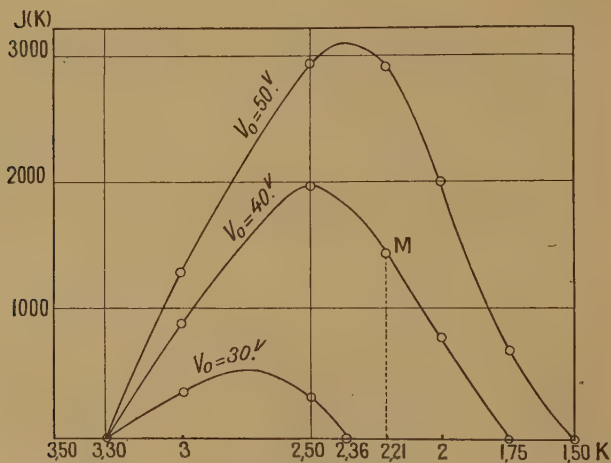


Fig. 25.

est évidemment proportionnel au nombre d'ions de cette mobilité, elle est aussi pour des tensions peu élevées (ainsi que l'a montré J.-J. Thomson) proportionnelle à la mobilité  $K$ ; ainsi

l'ordonnée de la courbe  $C_4$ , pour  $V_0 = 40$ , qui est 990, sera multipliée par 69, ordonnée de la mobilité 2,21 dans la courbe de répartition, et par 2,21 on obtient ainsi le point M de la courbe  $J(K)$  pour  $K = 2,21$  et  $V_0 = 40$ ; on a ainsi construit par points la courbe  $J$ , pour  $V_0 = 40$ , et le réseau des courbes  $J$  pour d'autres voltages  $V_0$  (30, 40, 50 volts) (fig. 25).

Les aires des courbes ainsi construites sont proportionnelles aux courants  $i$ , recueillis sous les différents voltages. On trouve pour  $V_0 = 30, 40, 50$  volts, des aires égales respectivement à 400, 2250, 4430.

Si l'on fait coïncider, en choisissant l'échelle, le courant ainsi calculé, et le courant mesuré, sous 50 volts, on obtient la courbe tracée en points ronds (fig. 22); elle débute à 22 volts, correspondant à  $K = 3,30$ , *tangentiellement* à l'axe des tensions, s'élève très lentement, et coïncide dès 35 volts avec la courbe expérimentale. La forme de cette

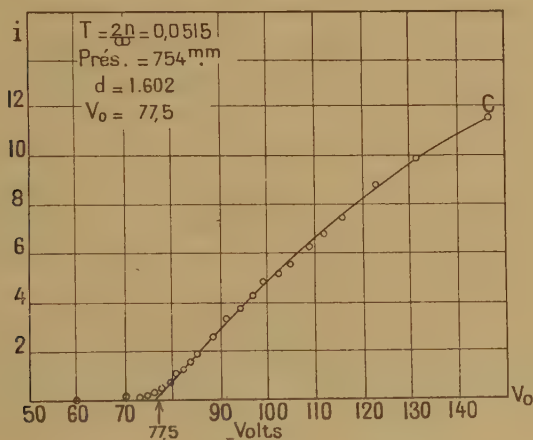


Fig. 26.

courbe explique suffisamment, que l'*extrapolation* de la courbe expérimentale ne conduise pas à la valeur de la mobilité maxima de la courbe de répartition. Certaines courbes expérimentales de Loeb, présentent d'ailleurs au départ une

queue nettement marquée, telle la courbe (26) extraite du mémoire de Loeb, dont l'extrapolation conduit à  $K = 2,18$  et dont le point de départ visible correspond à  $K = 2,35$ .

Loeb a noté, que l'importance du début asymptotique des courbes augmente, lorsque les conditions de distance des plateaux et de fréquence du champ sont telles que la tension critique est plus élevée; il donne de ce fait une explication qualitative, en supposant que la formation des ions, à partir des photoélectrons n'est pas instantanée et que dans les champs élevés les électrons parcourent de plus grandes distances à l'état libre. Mais on peut donner à ce fait une autre explication qui résulte de l'examen du réseau de courbes (fig. 23). On voit sur ces courbes, que pour des tensions  $V_0$  élevées, les courbes  $F(V_0 \sin \omega t)$  montent plus rapidement, les ions très mobiles qui commencent à apparaître pour les faibles valeurs de  $t_f$ , seront plus nombreux et donneront des déviations appréciables à l'électromètre.

*Conclusion.* — On peut déduire de cette analyse, que les résultats expérimentaux de Loeb ne peuvent en aucune façon infirmer l'existence d'une courbe de répartition de mobilités telle que je l'ai donnée.

Dans l'hypothèse d'une seule mobilité, la courbe des intensités de courant doit atteindre l'axe des tensions sous un angle nettement différent de zéro, qui permet de légitimer une extrapolation conduisant à la détermination de la tension critique et à celle de la mobilité. L'expérience semble confirmer partiellement cette hypothèse, mais ce n'est qu'une apparence tenant à la forme même de la courbe de répartition qui conduit, ainsi que je viens de le montrer, à une courbe qui débute *tangentiellement* à l'axe des tensions et se relève *assez brusquement*.

Cette étude met une fois de plus en lumière les incertitudes et les dangers des méthodes d'extrapolation dans les mesures des constantes physiques.

39. Méthode de Franck et Pohl <sup>(1)</sup>. — La méthode de Rutherford a l'inconvénient de ne s'appliquer qu'aux ions négatifs, produits par effet photoélectrique. Franck et Pohl ont indiqué, en 1907, une modification permettant de l'utiliser à la mesure des ions positifs ou négatifs produits par un agent ionisant quelconque.

L'artifice employé, aujourd'hui classique, consiste à créer les ions dans le volume compris entre un plateau A et une toile métallique T, et de les séparer par un champ électrique auxiliaire; suivant le sens de ce champ, un certain nombre d'ions, de l'un ou l'autre signes traversent la toile et pénètrent dans le champ alterné, établi entre cette toile et un deuxième plateau B, comme dans la méthode de Rutherford.

Les avantages sur la méthode de Rutherford sont comme il a été dit : 1° de pouvoir mesurer les mobilités des ions des deux signes; 2° d'utiliser un agent d'ionisation quelconque; de plus, 3° les ions qui traversent la toile peuvent être considérés comme déjà formés, l'incertitude sur le temps de formation des ions à partir des électrons, et le trajet de ceux-ci à l'état libre est supprimée. L'avantage sur les méthodes de courant gazeux est de pouvoir opérer dans un appareil clos, de petite capacité et par conséquent sur de petits volumes, de gaz parfaitement purs.

Appliquée à l'air, la méthode a donné les résultats suivants :

|               |              |              |
|---------------|--------------|--------------|
| Air sec . . . | $K_1 = 1,37$ | $K_2 = 1,80$ |
| Air humide. . | $K_1 = 1,37$ | $K_2 = 1,78$ |

Ces résultats sont comme on le voit fort différents de ceux que j'ai indiqués, et aussi, de ceux de Loeb pour les ions négatifs.

Loeb a étudié les raisons possibles de cette divergence et en a trouvé une dans l'effet de la toile. Contrairement à ce

(1) FRANCK et POHL, *Verh. d. Dtsch. Phys. Ges*, 9, p. 69, 1907.

que l'on pourrait supposer, une toile ne produit pas une séparation parfaite des champs établis de part et d'autre; ceux-ci s'entrepénètrent de telle sorte que le champ entre T et B est modifié par l'intensité du champ auxiliaire établi entre A et P. Si l'on ne tient pas compte de ces modifications pour déterminer les mobilités, on obtient des résultats très différents, suivant l'intensité du champ auxiliaire; c'est ce que montre nettement le tableau suivant extrait du mémoire de Loeb.

*Source ionisante; Polonium; Ions photoélectriques.*

| Intensité du<br>champ auxiliaire<br>en volt/cm. | Mobilité K | Intensité du<br>champ auxiliaire<br>en volt/cm. | Mobilité K |
|-------------------------------------------------|------------|-------------------------------------------------|------------|
| 1,16                                            | 1,74       | 3,26                                            | 1,67       |
| 2,40                                            | 1,84       | 6,50                                            | 1,87       |
| 18,90                                           | 2,05       | 13,10                                           | 2,04       |
| 38,5                                            | 2,21       |                                                 |            |

Dans une autre série d'expériences, Loeb a trouvé, pour la mobilité, des nombres variant de 1,66 à 2,39; lorsque le champ auxiliaire variait de 1,16 volt/cm. à 97 volt/cm.

Cette étude critique de l'effet des toiles, diminue évidemment la valeur des résultats *absolus* des mesures de mobilité, soit par la méthode de Franck et Pohl; soit aussi par d'autres méthodes qui ont utilisé un champ auxiliaire et une toile, comme la méthode de Blanc<sup>(1)</sup>.

L'appareil de Franck et Pohl avait intentionnellement une très faible capacité, afin de pouvoir servir à la mesure des mobilités des gaz rares; la méthode essayée d'abord pour l'air, ayant donné les résultats indiqués plus haut, qui furent jugés corrects, fut appliquée à l'hélium et à l'argon pour

(1) J'ai essayé de répondre au § 10 du chapitre premier aux objections qu'on pourrait faire au sujet des fenêtres grillagées que j'ai utilisées.

lequel des résultats, particulièrement intéressants, furent obtenus ; ils seront exposés ultérieurement (chap. VI).

**40. Méthode de Tyndall et Grindley** <sup>(1)</sup>. — Tyndall et Grindley ont donné récemment des résultats intéressants obtenus avec une méthode nouvelle. Elle leur a permis en particulier d'étudier l'influence de l'humidité sur la mobilité des ions négatifs dans l'air.

*Principe de la méthode.* — Un champ alterné  $\pm \frac{V}{l}$ , est appliqué entre deux plateaux métalliques A et B, situés à une distance  $l$ . Le plateau A est relié à l'une des paires de quadrants d'un électromètre. Les alternances du champ le rendent tantôt favorable, tantôt défavorable à l'entraînement des ions négatifs vers le plateau A, l'alternance défavorable est établie beaucoup plus longue que l'alternance favorable, de façon que s'il reste des ions négatifs entre les deux plateaux à la fin de l'alternance favorable, le gaz en soit complètement purgé pendant l'alternance suivante.

Les ions sont créés dans un petit volume  $v$  (fig. 27) par les rayons  $\alpha$  d'une source P, de polonium, que l'on ne laisse agir que pendant un temps extrêmement court. Cet « éclair ionisant » est produit pendant que le sens du champ est encore défavorable à un instant réglable avant la fin de chaque alternance défavorable.

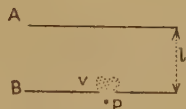


Fig. 27.

Dans ce but, la source de polonium, constituée par un dépôt en forme de bande étroite, est disposée sur le rayon d'un disque tournant, qui l'amène périodiquement, selon une fréquence  $N$  au-dessous d'une fente étroite, pratiquée dans le plateau B. Cette fente est recouverte d'une feuille de mica et d'une feuille d'aluminium, suffisamment minces pour

<sup>(1)</sup> TYNDALL et GRINDLEY, *Proc. of the Roy. Soc.*, vol. 110, 1926, p. 341.

laisser pénétrer les rayons  $\alpha$  dont elles n'absorbent que 1 cm. de parcours environ. Le disque sert en même temps de commutateur du champ; l'alternance favorable correspond à un angle  $\alpha$  de rotation du commutateur, elle dure donc un temps proportionnel à  $\frac{\alpha}{N}$ ; de même l'alternance défavorable dure un temps  $\frac{\beta}{N}$ ; enfin l'éclair ionisant se produit un temps  $\frac{\gamma}{N}$ , avant la fin de l'alternance défavorable.

L'expérience consiste à étudier l'apport des charges négatives au plateau A, lorsque l'on fait varier la vitesse de rotation du disque, c'est-à-dire la fréquence N.

L'examen de la courbe représentant les variations du courant en fonction de N doit permettre la détermination de la mobilité.

En effet, pour une fréquence faible, le temps  $\frac{\gamma}{N}$  est suffisant pour ramener au plateau B, qui les capte, tous les ions négatifs, le courant est nul. Lorsque l'on fait croître la vitesse, le temps  $\frac{\gamma}{N}$  décroît et atteint une valeur pour laquelle certains des ions créés dans le volume  $v$  (les plus éloignés de B) ne seront pas encore arrivés au plateau B à la fin de l'alternance défavorable; ces ions se dirigeront alors vers A, pendant l'alternance favorable suivante, et l'on conçoit qu'ils pourront effectivement l'atteindre (dans le temps  $\frac{\alpha}{N}$  que dure cette alternance) par un choix convenable de l'angle  $\gamma$  qui détermine l'instant où a lieu l'éclair ionisant. Lorsque l'on continue à faire croître N, le nombre d'ions, qui ne sont pas captés par le plateau B augmente, et par suite aussi le courant reçu par A. Toutefois, si l'on continue à augmenter N, on atteint une vitesse telle que le temps  $\frac{\alpha}{N}$  devient trop court pour que les ions puissent arriver au plateau A; le courant décroît alors rapidement. Ainsi, les courbes représentant les variations du courant en fonction de la fréquence, doivent

présenter un maximum. L'étalement de ce maximum dépend de l'épaisseur de la couche ionisée ; on diminue l'épaisseur utile de cette couche en augmentant  $\gamma$ , autant que le permet la sensibilité de l'électromètre. Si nous supposons, dans ces conditions, que la couche ionisée utile est extrêmement mince, le maximum du courant est atteint, lorsque la vitesse de rotation est telle, que les ions qui ont juste manqué le plateau B, à la fin de l'alternance défavorable, atteignent

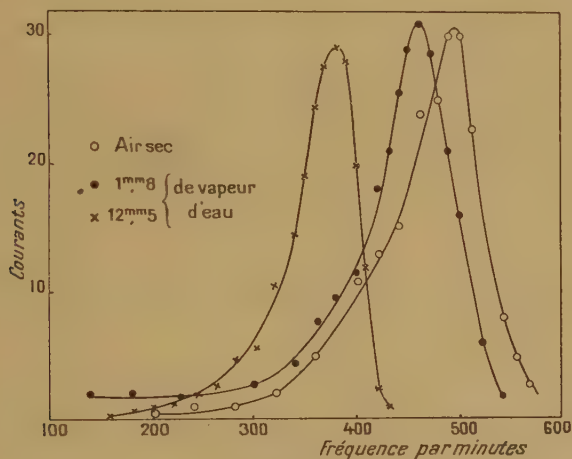


Fig. 28.

juste A, à la fin de l'alternance favorable. Si  $N'$  est la fréquence qui correspond au maximum, les ions ont parcouru exactement le chemin  $l$ , dans le champ uniforme  $\frac{V}{l}$ , en un temps  $\frac{x}{N'}$  ; leur mobilité est donc donnée par la formule :

$$K = \frac{l^2}{V} \cdot \frac{N'}{x}.$$

Les expériences n'ont pas pu porter sur de l'air rigoureusement sec, car, à cause de la fragilité de la feuille de mica, il est impossible d'opérer dans un récipient parfaitement clos, mais l'appareil ne présentait qu'une ouverture très

fine, permettant à la pression intérieure de s'équilibrer constamment avec la pression atmosphérique. On l'emplissait d'air plus ou moins humide ; différents degrés hygrométriques étant réalisés en plaçant dans l'appareil des solutions d'acide sulfurique de concentrations connues, au contact desquelles la tension de vapeur est déterminée.

Les résultats sont représentés par des courbes telles que celles de la figure 28 extraite du mémoire de Tyndall et Grindley.

On voit que ces courbes présentent des maxima marqués, permettant une détermination assez précise des mobilités. Les conditions expérimentales sont telles, qu'on ne peut tirer aucune conclusion bien certaine de l'étalement des courbes, et qu'on ne peut estimer avec précision le pouvoir séparateur du dispositif. Tyndall et Grindley pensent seulement que, de la continuité des courbes, et de l'absence de plusieurs maxima, on peut conclure qu'il n'existe pas des ions d'un petit nombre de groupes dont les mobilités seraient nettement différentes.

*Variation de la mobilité avec le degré d'humidité.* — Le tableau partiel suivant, extrait du mémoire, indique les variations de la mobilité, ainsi mesurée, avec le degré d'humidité :

| Pression<br>de vapeur d'eau | K    | Pression<br>de vapeur d'eau | K    |
|-----------------------------|------|-----------------------------|------|
| 0,01                        | 2,15 | 0,05                        | 2,15 |
| 0,60                        | 2,09 | 2,4                         | 1,98 |
| 4,8                         | 1,87 | 8,5                         | 1,76 |
| 12,0                        | 1,73 | 16,5                        | 1,60 |

Si l'on se reporte aux résultats que j'ai indiqués au chapitre III, et qui sont résumés dans la figure 13 on voit que j'ai obtenu, pour la mobilité la plus probable dans l'air sec  $K = 2,16$  ; et 1,79 dans l'air saturé, vers  $12^{\circ}$ , ce qui correspond à une tension de vapeur de 12 mm. Ces résultats

concordent, comme on le voit, extrêmement bien avec ceux de Tyndall et Grindley.

Il me reste à donner un exposé d'un travail récent, dont les résultats apportent un éclaircissement notable dans ces questions.

**41. Expériences de Wilhem Busse.** — Wilhem Busse <sup>(1)</sup> vient de publier récemment les résultats de recherches très intéressantes relatives aux mobilités, dans le but d'obtenir des indications sur la grosseur des ions.

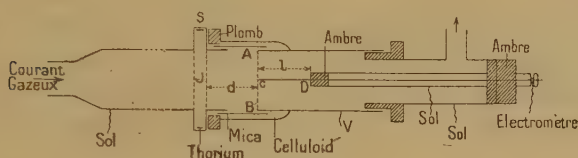


Fig. 29.

Différents modes d'ionisation ont été successivement utilisés par lui (chute d'eau, phosphore, corps radioactifs) je rapporterai seulement ici les expériences et les résultats relatifs à ce dernier mode d'ionisation.

M. Busse a employé une modification, très heureuse, semble-t-il de la méthode de Zélény; modification qui est due à Becker <sup>(2)</sup>.

La figure 29 donne le schéma de l'appareil.

Les ions sont produits dans une tranche J du cylindre, par les rayons d'une préparation de thorium déposée à l'intérieur d'une gouttière S, disposée sur le pourtour d'un cylindre de 1 cm. de rayon réuni au sol; une protection de plomb canalise le rayonnement. Un second cylindre, isolé du premier, par une lame de mica, consolidée de celluloïd et de caoutchouc, est porté à une tension variable V.

Suivant l'axe de ce cylindre est disposée une électrode

<sup>(1)</sup> *Ann. der Phys.*, 81, sept. 1926, p. 277.

<sup>(2)</sup> BECKER, *Ann. der Phys.*, 36, 1911, p. 209.

constituée par un fil d'un millimètre de diamètre réuni à l'électromètre. Seule, une extrémité de ce fil, de longueur  $l = 3$  cm. peut recevoir les ions qu'entraînent à la fois un courant gazeux circulant dans le sens de la flèche et le champ électrique établi entre le cylindre et le fil axial.

Si l'on admet que l'ionisation produite par la source, dans la tranche J est uniforme, que le champ est exactement limité par le plan AB perpendiculaire au fil, que les effets de la diffusion sont négligeables et que tous les ions ont même mobilité, il est facile d'établir par un calcul très analogue à celui utilisé dans la méthode de Zéléný, que l'intensité du courant reçu par l'électrode croît d'abord proportionnellement à la tension jusqu'à ce que celle-ci atteigne une valeur  $V_m$  liée à la mobilité K par la relation :

$$V_m = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{Kl} \log_e \frac{R_1}{R_2} \Delta,$$

( $\Delta$  débit du gaz,  $R_1$  et  $R_2$  les rayons des électrodes intérieure et extérieure).

A partir de cette valeur critique de la tension, l'intensité du courant reste constante, car tous les ions de la tranche J atteignent l'électrode centrale dans sa portion CD.

Comme dans la méthode de Erikson, le temps mis par le gaz pour parcourir la distance  $d$  (1 cm. 5) détermine l'âge des ions, on dispose de cet âge en utilisant différents débits.

Ces débits, et par suite les quantités de gaz nécessaires, sont toujours faibles (ce qui est un avantage important) grâce aux petites dimensions de l'appareil.

Par contre les tensions critiques  $V_m$ , de l'ordre du volt ou d'une fraction de volt, doivent être mesurées avec une grande précision.

Dans une première série d'expériences (<sup>1</sup>), l'air utilisé a été desséché et filtré avec plus ou moins de perfection, également on a fait varier l'âge des ions.

(<sup>1</sup>) *Ann. der Phys.*, vol. 81, 1926, p. 277..

Le résultat général est le suivant :

- 1° Les ions d'un signe n'ont pas tous la même mobilité ;
- 2° Les différentes mobilités sont comprises entre deux valeurs limites ; suivant une répartition qui apparaît comme continue ; c'est-à-dire qu'on ne peut mettre en évidence de valeurs distinctes de mobilités ;
- 3° Les valeurs limites dépendent du degré d'humidité du gaz.

Ces résultats concordent exactement, comme on le voit, avec ceux que j'ai indiqués.

La méthode de Busse ne permet pas d'atteindre, comme j'ai pu approximativement le faire, la loi de répartition ; par contre, elle dispose d'une autre variable qui est l'âge des ions. Les résultats à ce point de vue sont les suivants :

A degré d'humidité égal, les ions sont d'autant plus mobiles qu'ils sont plus récemment formés, l'influence de l'âge est très importante ; même dans des gaz soigneusement desséchés et débarrassés de poussières, les mobilités d'ions, âgés de quelques secondes, sont plus faibles que celles d'ions très jeunes dans un gaz humide.

Par exemple, après dessiccation du gaz par le chlorure de calcium, l'anhydride phosphorique, la neige carbonique et filtration sur de l'amiant grillée, les ions négatifs âgés d'une seconde ont des mobilités comprises entre 1,21 et 1,82. Lorsque l'âge augmente de 4 s. 5 à 9 s., la répartition s'étale entre 0,91 et 1,82, 0,27 et 1,82.

Si l'air est humide et non filtré, la répartition d'ions âgés s'étale entre 0,10 et 1,30.

Les procédés de dessiccation ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) que Busse a utilisés dans cette première série d'expériences sont analogues à ceux qui ont été employés par d'autres expérimentateurs et que j'ai employés moi-même et le degré d'humidité de ce que j'ai appelé « l'air sec » était, autant que l'on en peut juger, du même ordre.

Dans mes expériences, l'âge des ions à l'entrée de la boîte

était de l'ordre de  $1/100$  de seconde, et la durée de trajet de l'ordre de  $2/10$  ; W. Busse n'indiquant pas de résultats, obtenus dans des conditions d'âge analogues, il n'y a pas lieu de chercher de concordance dans les valeurs limites des mobilités.

Il importe d'ailleurs aussi de remarquer que ces valeurs limites ne paraissent pas pouvoir être obtenues avec précision, par la méthode de Busse, car on les évalue d'après l'observation sur les courbes expérimentales, des points tels

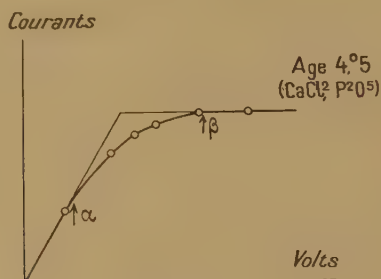


Fig. 30.

que  $\alpha$  et  $\beta$  (fig. 30) où ces courbes s'écartent de la courbe théorique ; or la position de ces points n'est pas exactement déterminée.

Sous ces réserves, l'ensemble des résultats de Busse est en bonne concordance avec les miens.

Il y a semble-t-il, toutefois, un point important de désaccord : Busse indique que l'humidité diminue la mobilité et, à ce point de vue, il ne fait pas de distinction entre les ions de l'un ou de l'autre signe.

J'ai trouvé, au contraire, que les courbes de répartition des ions positifs dans l'air de plus en plus humide, se déplaçaient du côté des grandes mobilités et ce résultat, comme je l'ai indiqué, est en concordance avec ceux d'autres expérimentateurs (Zélény, Blanc) qui ont trouvé pour l'air et pour différents gaz (l'hydrogène excepté) des mobilités positives

plus grandes, dans les gaz humides que dans les gaz secs.

Persuadé (sur la base de considérations théoriques dues à Lénard) <sup>(1)</sup> que la répartition des mobilités observées était due à la formation d'ions complexes contenant des molécules d'eau en nombre variable, assez élevé (3 à 17 molécules pour les ions négatifs de mobilités 4,80 à 1,82, 11 à 26 molécules pour les ions positifs de mobilités comprises entre 2,40 et 1,22) Busse s'est proposé dans un second travail <sup>(2)</sup> de rechercher les ions monomoléculaires parmi les ions très jeunes formés dans un gaz rigoureusement desséché.

Dans ce but, l'air utilisé traverse, outre les desséchants ordinaires un serpentín plongé dans de l'air liquide.

Un premier résultat général important obtenu dans ces conditions est le suivant : les courbes présentent des coudes *brusques*, montrant la disparition d'une catégorie nombreuse d'ions complexes.

Les expériences ont été faites sous différents débits ; on doit alors remarquer que en augmentant, par exemple, la vitesse du courant gazeux, on diminue l'âge des ions et aussi la desiccation du gaz, dont la durée de passage dans l'air liquide diminue ; on agit donc à la fois sur deux des variables expérimentales.

Le tableau suivant indique les résultats :

| Age    | Mobilité                     | Degré<br>d'humidité <sup>(3)</sup> | Nombre<br>de molécules d'eau |
|--------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| 4 s.   | $K_1 = 2,07$                 | 7                                  | 15                           |
| 2 s.   | $K_1 = K_2 = 2,50$           | 14                                 | 11                           |
| 0 s. 5 | $K_1 = 1,22 \text{ à } 1,40$ | 50                                 | 17 à 3                       |
| 0 s. 5 | $K_2 = 1,82 \text{ à } 4,80$ | 50                                 | 26 à 11                      |

Il en ressort que les ions, mêmes jeunes, dans un gaz encore un peu humide présentent une répartition de mobi-

<sup>(1)</sup> LÉNARD, *Ann. d. Phys.*, 3, 1900, 313.

<sup>(2)</sup> W. BUSSE, *Ann. d. Phys.*, vol. 81, n° 22, octobre 1926, p. 587.

<sup>(3)</sup> Évalué en unités arbitraires.

lités ; que, dans un gaz plus sec, des ions âgés, finissent par avoir tous une même mobilité, c'est-à-dire la même constitution.

Enfin en utilisant un serpentín plus long (4 m. 30), c'est-à-dire une dessiccation plus parfaite, les courbes expérimentales présentent un coude marqué qui correspond à une mobilité de 15 cm./sec. pour les ions des deux signes.

D'après la formule de Lénard (<sup>1</sup>),  $K = \frac{e\lambda}{u} \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)$ ,  $u$  vitesse moyenne d'agitation thermique,  $M$  et  $m$  masses du centre chargé et des molécules,  $e$  charge de l'ion,  $\lambda$  son libre parcours, cette mobilité correspondrait à des ions monomoléculaires.

Comme conclusion d'ensemble de son travail, Busse pense que, dans des conditions de dessiccation non rigoureuse, les ions sont formés d'agglomérations de molécules d'eau dont l'importance augmente avec l'âge des ions et le degré d'humidité du gaz.

Il ajoute que, pour expliquer de telles formations, la probabilité cinétique des rencontres est plus que suffisante, et qu'il est inutile d'invoquer les effets d'une attraction à distance, entre les centres chargés et les molécules neutres du gaz environnant.

---

(<sup>1</sup>) LÉNARD, *Ann. d. Phys.*, 3, p. 313, 1900.

## CHAPITRE VI

42. J'admettrai désormais, comme démontré, qu'il existe une répartition d'ions de différentes mobilités, et que l'appareil que j'ai décrit peut être considéré comme une sorte de *spectromètre à mobilités* permettant de déterminer, tout au moins de façon approximative, la courbe de répartition.

43. Courbes de répartition dans l'anhydride carbonique.

- 1<sup>o</sup> Ions négatifs,  $\text{CO}_2$  sec, pression 76 cm. de mercure.
- Les résultats des mesures sont résumés dans la figure 31.

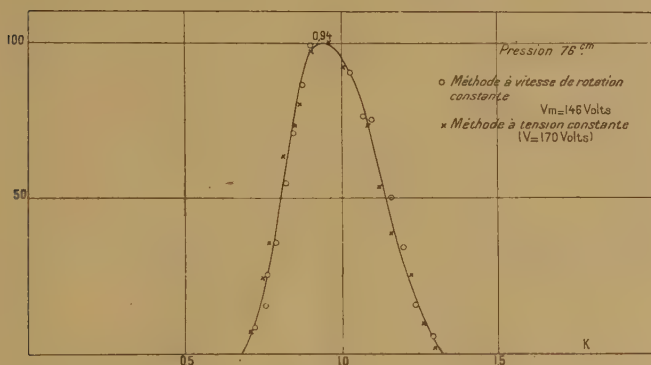


Fig. 31. — Courbe de répartition des ions négatifs dans  $\text{CO}_2$ .  
Pression 76 cm.

Comme nouvelle vérification, j'ai déterminé, ici encore, la courbe de répartition par les deux méthodes, de vitesse de rotation ou de tension constante ; on voit qu'elles donnent des résultats très concordants.

Les mobilités limites sont 0,7 et 1,3 environ, la mobilité la plus probable est 0,94.

A titre de comparaison, voici les résultats indiqués par d'autres expérimentateurs :

|                  |      |
|------------------|------|
| Langevin . . . . | 0,90 |
| Wellisch . . . . | 0,85 |
| Blanc . . . . .  | 1,02 |

2° Ions positifs,  $\text{CO}_2$  sec, pression 76 cm. de mercure. — La figure 32 représente le résultat des expériences.

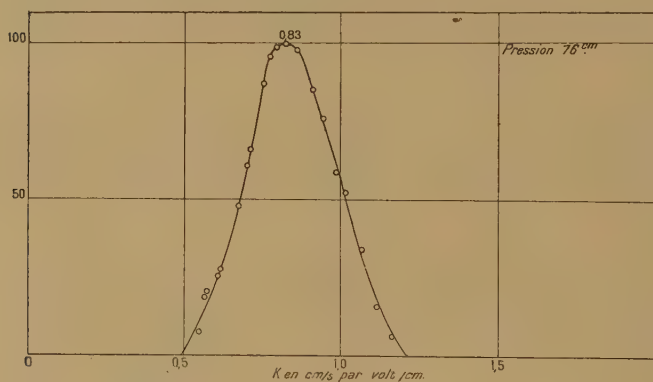


Fig. 32. — Courbe de répartition des ions positifs dans  $\text{CO}_2$ . Pression 76 cm.

Mobilités limites 0,5, 1,2 environ ; mobilité la plus probable 0,83. Voici les nombres obtenus par ailleurs :

|                  |      |
|------------------|------|
| Langevin . . . . | 0,86 |
| Wellisch . . . . | 0,81 |
| Blanc . . . . .  | 0,83 |

Comme dans le cas de l'air, les mobilités négatives sont plus grandes que les mobilités positives.

3° Ions positifs  $\text{CO}_2$  sec, pression 36 cm. de mercure. — A titre de vérification de la méthode, je l'ai appliquée à la détermination des mobilités sous pression réduite. On sait

que le produit  $pK$ , de la pression par la mobilité reste constant jusque pour les faibles pressions.

La figure 33 représente le résultat des mesures ; la courbe

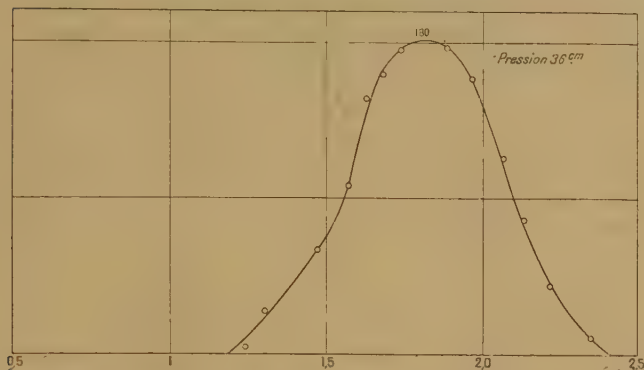


Fig. 33. — Courbe de répartition des ions positifs dans  $\text{CO}_2$  sec, sans pression 36 cm.

de répartition tout entière est transportée ; la loi  $pK = \text{constante}$ , étant sensiblement vérifiée ; comme il ressort du tableau suivant :

|                 | Pression 76 cm.<br>observé | Pression 36 cm. |         |
|-----------------|----------------------------|-----------------|---------|
|                 |                            | Calculé         | Observé |
| $K_m$ . . . . . | 0,5                        | 1,04            | 1,20    |
| $K$ . . . . .   | 0,83                       | 1,75            | 1,80    |
| $K_M$ . . . . . | 1,22                       | 2,5             | 2,4     |

La concordance, très satisfaisante pour la mobilité la plus probable, est moins bonne pour les mobilités limites qui sont moins bien déterminées.

44. Courbes de répartition dans l'oxygène et dans l'azote. — J'ai utilisé de l'oxygène et de l'azote fournis par l'industrie,

provenant de la distillation fractionnée de l'air liquide, c'est-à-dire des gaz imparfaitement purifiés.

Par la suite, mes expériences sur d'autres gaz, notamment sur l'argon, m'ayant montré l'importance considérable que peuvent avoir des impuretés, même à l'état de traces, j'ai regretté de n'avoir pas purifié avec soin les gaz utilisés.

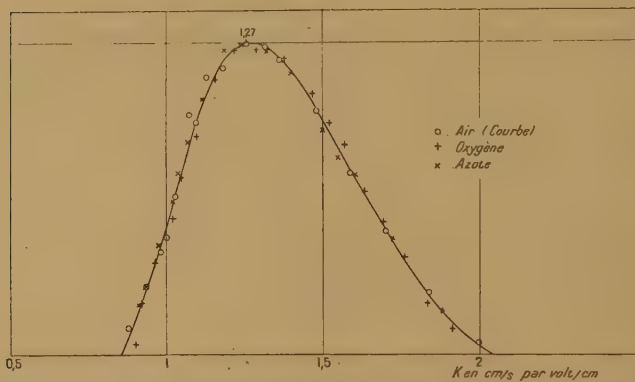


Fig. 34. — Courbes de répartition des ions positifs dans l'air, l'oxygène et l'azote sec.

On doit remarquer en particulier que les gaz livrés, en tube, sous pression, sont fortement humides.

*Courbes de répartition des ions positifs dans l'oxygène et l'azote sec.*

La figure 34 résume le résultat des expériences. Les points relatifs aux ions positifs dans l'air sec ont été reportés ; on voit que les courbes de répartition pour les trois gaz secs coïncident très exactement.

*Influence de l'humidité.* — Comme cela avait lieu pour l'air ; les mobilités sont plus grandes dans l'oxygène ou l'azote humides que dans ces gaz desséchés.

Les résultats en ce qui concerne l'azote sont indiqués sur la figure 35. La courbe I est relative à de l'azote sec après un séjour de 17 jours en présence d'anhydride phosphorique,

la courbe II à de l'azote encore légèrement humide après un séjour de sept heures seulement en présence de  $P_2O_5$ , la

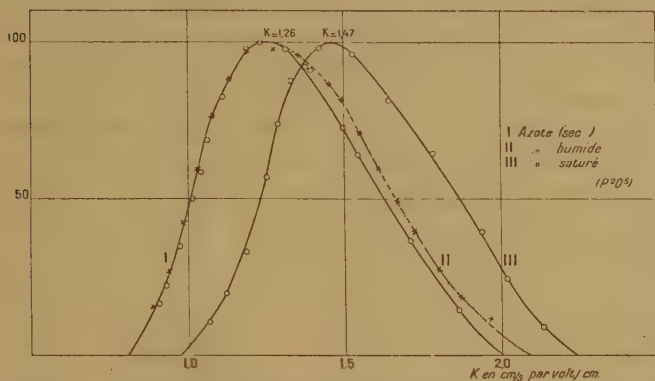


Fig. 35. — Influence de l'humidité sur les courbes de répartition des ions positifs dans l'azote.

courbe III, à de l'azote saturé d'humidité ; cette dernière courbe coïncide presque avec celle obtenue dans l'air saturé

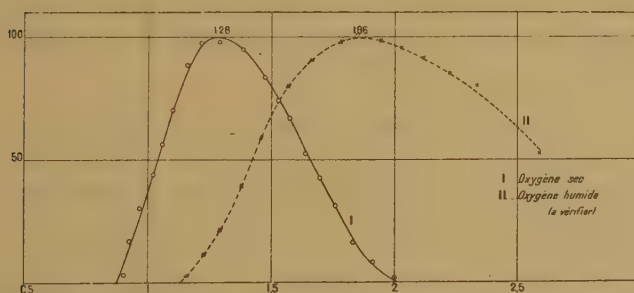


Fig. 36. — Influence de l'humidité sur la répartition des ions positifs dans l'oxygène.

d'humidité.

Les résultats en ce qui concerne l'oxygène sec et humide sont indiqués sur la figure 36. La courbe II, serait à reprendre, elle a été obtenue par une seule série de mesures, dans des conditions défavorables, par suite d'un mauvais isolement

ions négatifs dans l'air sont presque uniquement des ions d'oxygène ; on doit donc s'attendre à ce que la courbe de répartition des mobilités des ions négatifs dans l'air coïncide avec celle de l'oxygène ; c'est justement le résultat expérimental que j'ai obtenu <sup>(1)</sup>.

Il serait évidemment très intéressant de vérifier cette interprétation et d'étudier la courbe de répartition dans le chlore, par exemple, puis dans un mélange de chlore et d'azote, et de vérifier que la courbe de répartition dans le mélange, coïncide avec celle obtenue dans le chlore.

On peut trouver un commencement de vérification de cette nature dans les résultats d'expériences analogues qui viennent d'être publiés par Herbert Mayer <sup>(2)</sup>. H. Mayer a mesuré par la méthode de Franck et Pohl les mobilités des ions dans l'oxygène pur, puis dans des mélanges d'oxygène et de chlore (ajouté en proportions croissantes).

Les résultats sont tout à fait conformes à ce que l'on peut prévoir d'après les considérations d'affinités sélectives. 1° De très faibles proportions de chlore diminuent beaucoup (de moitié pour 3 o/o de chlore) la mobilité des ions négatifs, comme si les électrons libérés dans le gaz se fixaient de *préférence* sur les molécules de chlore, plus lourdes et par suite moins mobiles que les molécules d'oxygène.

2° De très faibles proportions de chlore ne modifient pas de façon sensible la mobilité des ions positifs (1/10 pour 3 o/o de chlore) ; pour de plus grandes concentrations, la mobilité diminue progressivement. Tout se passe donc bien comme si les molécules de chlore n'ayant aucune affinité particulière pour les centres positifs, le nombre des ions positifs de

(1) Selon cette manière de voir, la petitesse des mobilités trouvées dans l'azote est inexplicable ; il est probable que les électrons, ne pouvant se fixer sur l'azote, s'attachent aux impuretés du gaz : oxygène restant, vapeurs organiques lourdes donnant naissance à des ions peu mobiles.

(2) H. MAYER, *Phys. Zeits.*, n° 15, p. 513.

chlore augmentait seulement avec la concentration de chlore dans le mélange.

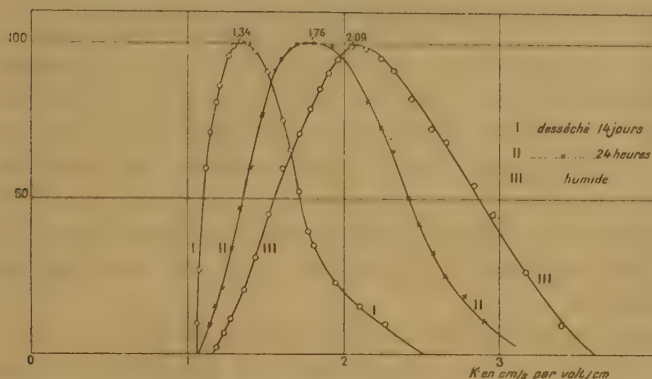


Fig. 38. — Influence de l'humidité sur la répartition des ions négatifs dans l'oxygène.

*Influence de l'humidité sur les ions négatifs.* — Les figures 38 et 39 montrent les déplacements des courbes de

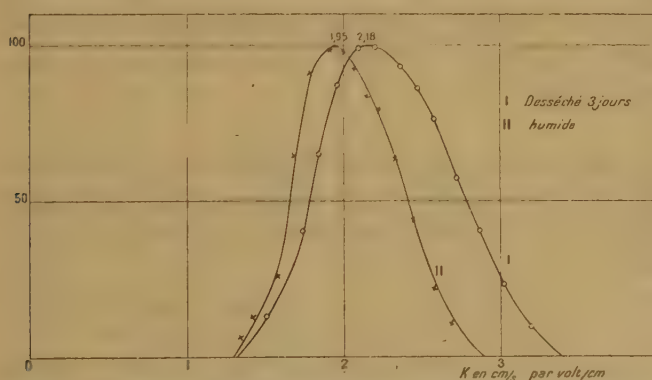


Fig. 39. — Influence de l'humidité sur la répartition des ions négatifs dans l'azote (?).

répartition dans l'oxygène et l'azote sous l'influence de l'humidité.

On voit que les mobilités sont plus petites dans l'oxygène

de l'ambredû à un séjour trop prolongé dans un gaz humide. Toutefois, le grand déplacement qu'elle indique rentre bien dans le cadre général d'explications des effets de l'humidité, que je donnerai un peu plus loin.

*Courbes de répartition des ions négatifs dans l'oxygène et l'azote sec.*

La figure 37 résume le résultat des expériences. On voit

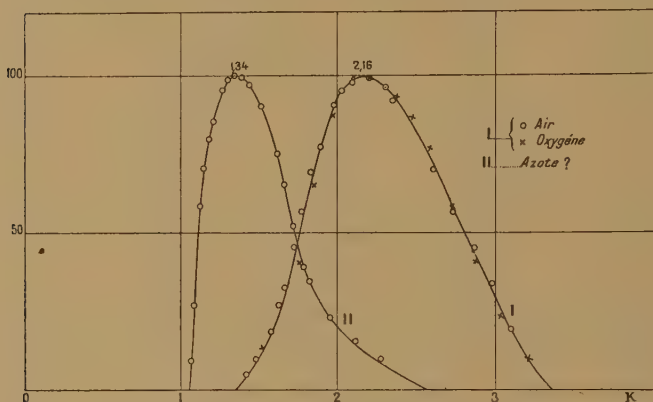


Fig. 37. — Répartition des ions négatifs dans l'air, l'oxygène et l'azote (?) secs.

que la courbe de répartition relative à l'oxygène coïncide avec celle obtenue pour l'air. Cette courbe, commune à l'oxygène et à l'air est, par contre, complètement différente de celle relative à l'azote.

Ce résultat semble très intéressant ; il suggère, en effet, que dans l'air, les ions négatifs sont uniquement des ions d'oxygène.

Pour qu'il en soit ainsi, alors que le nombre des molécules d'oxygène dans l'air, n'est que le quart du nombre des molécules d'azote, il est nécessaire que dans la formation des ions, l'affinité de l'oxygène pour l'électron soit énormément plus grande que celle de l'azote.

*Travaux de Loeb et de Wahlin.* — J'ai trouvé dans les

travaux de Loeb et de Wahlin une confirmation très intéressante de cette manière de voir. Loeb et Wahlin ont essayé d'évaluer le coefficient d'affinité de différents gaz pour l'électron.

La définition de ce coefficient a été donnée par J.-J. Thomson<sup>(1)</sup> dans un article théorique en 1915; J.-J. Thomson suppose, que lorsque les électrons sont libérés dans un gaz, ils ne se fixent pas nécessairement à la première molécule de gaz qu'ils rencontrent; mais qu'il faut, *en moyenne*, un nombre  $n$  de chocs, pour que cette fixation, qui donne naissance à un ion négatif, se produise.

Le nombre  $n$ , dépend de la nature du gaz, c'est un coefficient propre à chaque gaz, qui peut servir à caractériser son affinité pour l'électron.

Partant de l'hypothèse de J.J. Thomson, Loeb a pu, par une méthode, assez indirecte d'ailleurs, obtenir deux évaluations assez différentes, mais que l'on peut considérer, sans doute, comme une première approximation, des coefficients  $n$  d'affinité.

Du tableau qu'il a publié<sup>(2)</sup> j'extrais les nombres suivants :

|                 |              |    |            |
|-----------------|--------------|----|------------|
| Oxygène . . . . | $8,7.10^3$   | ou | $3,6.10^3$ |
| Chlore. . . . . | $< 2,1.10^3$ |    | $< 240$    |
| Azote . . . . . | infini       |    | infini     |
| Air. . . . .    | $4,3.10^4$   |    | $1,8.10^4$ |

Sur le point particulier qui m'intéresse, on voit que l'affinité de l'azote pour l'électron peut être considérée comme nulle puisqu'il faut *en moyenne*, un nombre infini de rencontres pour qu'un électron puisse se fixer à une molécule d'azote. L'affinité de l'oxygène est considérable, il en résulte logiquement, que les électrons, libérés dans l'air, se fixeront seulement aux molécules d'oxygène, et que, par suite, les

(1) J.-J. THOMSON, *Phil. Mag.*, 1915.

(2) LOEB, *Phil. Mag.*, vol. XVIII, 1922, p. 229.

humide que dans l'oxygène sec; au contraire, les mobilités sont plus grandes dans l'azote humide que dans l'azote sec <sup>(1)</sup>.

Les résultats qui viennent d'être indiqués, concernant l'effet de l'humidité sur les mobilités des deux espèces d'ions, paraissent à première vue assez incohérents. On peut, cependant, les faire rentrer dans le cadre d'une même explication basée sur les considérations d'affinités. Sans doute, Loeb n'a pu donner aucune évaluation du coefficient d'affinité des électrons pour l'eau; cela tient, à ce que sa méthode de détermination exige la connaissance des mobilités ionique et électronique dans la vapeur d'eau pure, qui n'ont pas été mesurées.

Mais les phénomènes de condensation de la vapeur d'eau sur les ions des deux signes, prouvent que l'affinité de la vapeur d'eau pour les centres chargés, positivement ou négativement est considérable. Les expériences de Busse que j'ai rapportées, ont donné à ce point de vue, des résultats tout à fait démonstratifs. J'en utiliserai, au chapitre VII, les suggestions pour essayer de parvenir à une représentation de la constitution des ions, capables d'expliquer et de rendre cohérents les différents résultats expérimentaux qui viennent d'être exposés.

**45. Etude des mobilités dans l'argon.** — La détermination des courbes de répartition dans l'argon pouvait être intéressante à cause de la structure électronique particulière des gaz rares.

J'ai utilisé de l'argon livré comme contenant encore 4,18 0/0 d'azote et 0,3 0/0 seulement d'oxygène.

*Courbe de répartition des ions positifs.* — La courbe figure 40 résume les résultats des expériences. Les mobilités sont comprises entre 0,9 et 3 environ; la valeur de la mobi-

(1) Ce résultat doit aussi, sans doute, être attribué aux impuretés organiques de l'azote.

lité la plus probable 1,36, concorde presque exactement avec celle donnée par Franck et Pohl (1,37).

*Courbe de répartition des ions négatifs.* — Des mesures de mobilités des ions négatifs ont été faites aussi par Franck

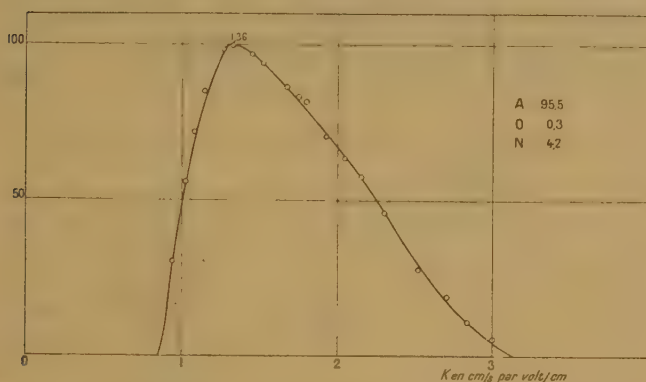


Fig. 40. — Répartition des ions positifs dans l'Argon (impur).

et Pohl (<sup>1</sup>); ils ont trouvé, dans l'argon très pur, une mobilité égale à 200. Ils ont indiqué que la mobilité diminuait au fur et à mesure que le gaz devenait moins pur; une proportion d'oxygène de 1,5 o/o suffisant à ramener la mobilité à la valeur 1,7.

J'ai fait, au chapitre précédent, des réserves sur leur méthodes, dérivée de celle de Rutherford, avec un champ auxiliaire limité par une toile. J'ai indiqué que cette méthode employée correctement, doit conduire à la mobilité *maxima* des courbes de répartition.

Les résultats de Franck, qui datent de 1910, ne paraissent pas avoir été immédiatement remarqués (Le recueil de constantes de la Société de Physique de 1913 ne mentionne que la mobilité des ions positifs).

Par suite d'une bibliographie incomplète, je les ignorais

(<sup>1</sup>) FRANCK. *Verh. d. deuts. Phys. Ges.*, 12, 1910, p. 291.

au moment des expériences, qui, de ce fait, me donnèrent quelques soucis ; plusieurs déterminations consécutives, faites, semble-t-il dans les mêmes conditions, ne conduisant pas aux mêmes résultats.

Je pus me rendre compte que les courbes de répartition se déformaient, systématiquement, au fur et à mesure d'un séjour plus prolongé du gaz dans l'appareil.

Sur la figure 41, les courbes I et II indiquent le résultat

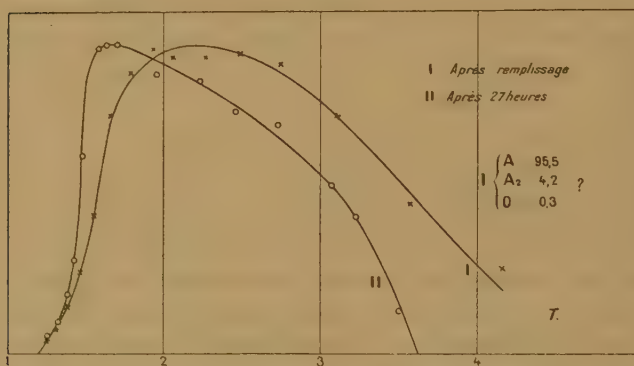


Fig. 41. — Courbes de répartition des ions négatifs dans l'Argon impur.

des mesures faites soit immédiatement après remplissage, soit 27 heures après. Comme d'ailleurs l'appareil était presque parfaitement étanche, il était nécessaire de conclure que de très faibles impuretés diminuaient beaucoup les mobilités.

Malheureusement, le dispositif expérimental ne se prêtait pas à des mesures de mobilités très grandes ; il eut fallu augmenter dangereusement la vitesse de rotation des plateaux ou diminuer le champ, ce qui a pour effet d'exagérer les pertes par diffusion.

J'ai donc essayé d'établir l'existence d'ions de très grandes mobilités et aussi la disparition des ions peu mobiles dans l'argon parfaitement pur, en étudiant la courbe d'ionisation.

46. Etude de la courbe d'ionisation dans l'argon. — On sait que le courant d'ionisation croît avec la tension établie entre les électrodes et tend vers une valeur de saturation, qui est atteinte, lorsque les ions des deux signes sont animés d'une vitesse relative suffisante pour que, séparés rapidement, leur recombinaison devienne négligeable; tous les ions, créés par l'agent ionisant, sont alors captés par les électrodes.

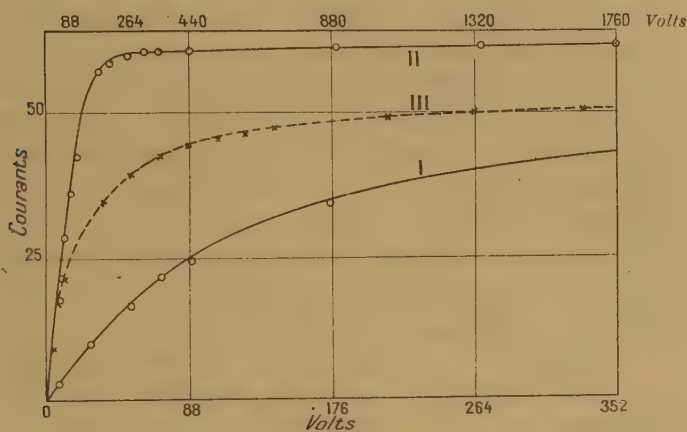


Fig. 42.

La tension nécessaire pour réaliser la saturation, dépend évidemment de la mobilité des ions, car, pour un même champ, des ions plus mobiles se séparent plus rapidement et le nombre des recombinaisons diminue.

On pouvait donc penser que, dans l'argon parfaitement pur, le courant de saturation serait obtenu pour une tension beaucoup plus faible que dans l'air.

Cette prévision a été pleinement confirmée, ainsi qu'il résulte des courbes suivantes que j'ai obtenues en collaboration avec M. da Silva <sup>(1)</sup>. Sur la figure 42 sont indiqués les courants d'ionisation dans l'air (courbe I) et dans l'argon soi-

<sup>(1)</sup> MARCEL LAPORTE et MARIO DA SILVA, *C. R.*, 183, 1926, 287.

gneusement purifié (courbe II) produits par une même source de polonium (recouverte d'une lame de mica de 1/100 de mm. d'épaisseur) entre deux plateaux parallèles distants de 3 cm. 5, sous la pression atmosphérique dans une chambre d'ionisation parfaitement étanche. On voit que la saturation est obtenue dans l'argon sous 50 volts seulement, tandis qu'elle n'est pas encore complètement atteinte dans l'air pour

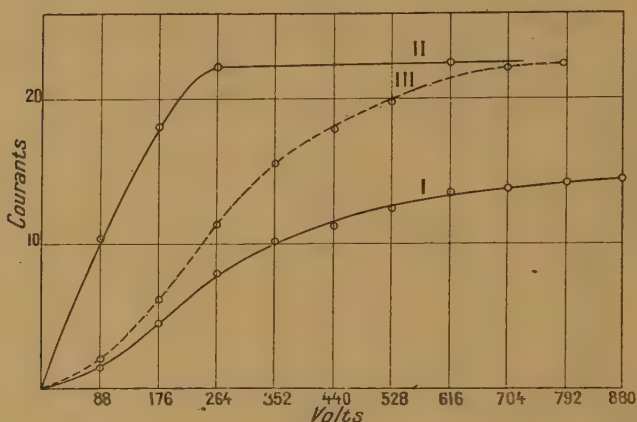


Fig. 43.

1 760 volts, ainsi qu'il ressort de la courbe III tracée à une échelle plus petite pour les tensions <sup>(1)</sup>.

La figure 43 indique l'effet des impuretés sur la déformation de la courbe d'ionisation. La courbe I est relative à l'air, la courbe II à l'argon moins bien purifié que dans les expériences précédentes, la saturation n'est obtenue que pour 260 volts ; la courbe III est relative à l'argon, 24 heures après le remplissage de la chambre d'ionisation, dont l'étanchéité n'était pas encore parfaite.

*Ces expériences confirment qu'il existe dans l'argon pur des ions de très grande mobilité, elles montrent en outre*

(<sup>1</sup>) Echelle supérieure.

*que, pour une purification suffisante, tous les ions de faible mobilité disparaissent.*

47. **Essai d'interprétation.** — L'interprétation la plus simple de ces résultats me paraît être que les atomes d'argon n'ont aucune affinité pour l'électron, et que ceux-ci restent libres dans le gaz, s'il est suffisamment pur.

En présence d'impuretés, telle que l'eau, l'oxygène, qui ont une grande affinité pour l'électron, il se forme en réalité dans l'argon, des ions d'eau ou d'oxygène dont les mobilités sont faibles. Si la concentration des impuretés est suffisante, la formation des ions a lieu presque immédiatement après la libération des électrons par l'agent ionisant, et les mobilités apparentes observées sont de même ordre que celles des ions négatifs dans le gaz qui constitue l'impureté. Lorsque la concentration de l'impureté diminue, les électrons peuvent accomplir à l'état libre un chemin plus ou moins long, et la courbe de répartition des mobilités apparentes se déplace dans son ensemble vers les grandes mobilités.

Le manque d'affinité de l'atome d'argon pour l'électron ne saurait surprendre, il n'apparaît que comme un cas particulier de son absence générale d'affinités chimiques, attribuée à la constitution de son anneau électronique externe. S'il en était ainsi, l'existence de très grandes mobilités dans les autres gaz rares parfaitement purs est extrêmement vraisemblable.

48. **Applications.** — On peut envisager un certain nombre d'applications pratiques de ces résultats.

1° *Mesure des courants d'ionisation intenses.* — On peut songer à utiliser des chambres d'ionisation à argon parfaitement pur, soit comme dosimètres à rayons X, avec, au besoin, de l'argon sous pression; soit, pour la mesure de substances radioactives, très actives. On sait que les comparaisons d'activité reposent sur la comparaison des courants

d'ionisation *de saturation*. Lorsque l'ionisation est très intense, la saturation devient très difficile à réaliser dans l'air, même avec des tensions de plusieurs milliers de volts et on doit avoir recours à des méthodes qui utilisent une fraction du rayonnement <sup>(1)</sup>. L'emploi d'une chambre d'ionisation contenant de l'argon (ou un gaz rare) très pur permettrait d'atteindre la saturation avec des tensions très faibles, même dans le cas de sources intenses. Une chambre d'ionisation basée sur ce principe est à l'étude <sup>(2)</sup>.

2° *Comparaison des affinités électroniques des différents gaz*. — L'étude des déformations de la courbe d'ionisation produites, par l'introduction dans l'argon pur, de différents gaz sous des concentrations équimoléculaires, pourra fournir des indications intéressantes pour la comparaison de leurs affinités électroniques.

(1) IRÈNE CURIE, *C. R.*, 176, 1923, 1463. Mme P. CURIE, *J. Chim. Phys.*, 22, 1925, 143.

(2) Une chambre d'ionisation à Argon pur a déjà été utilisée pour une détermination de la constante du Polonium. MARIO DA SILVA, *C. R.*, t. 184, 1927, p. 197.

---

## CHAPITRE VII

Je voudrais, dans ce chapitre, dégager une représentation de la constitution des ions, capable de rendre compte des faits expérimentaux.

Des différentes théories des ions depuis longtemps discutées, aucune ne me paraît donner pleine satisfaction à ce point de vue.

Ces théories ont leur origine dans les résultats des mesures des coefficients de diffusion. On sait que les coefficients de diffusion des ions sont beaucoup plus petits que ceux des molécules non chargées (1/5 environ).

La théorie cinétique des gaz conduit, pour l'expression du coefficient de diffusion, à la formule :

$$D = \frac{\lambda u}{3}$$

( $\lambda$ , libre parcours moyen ;  $u$ , vitesse moyenne d'agitation) et pour le libre parcours d'une particule de masse  $m_1$  à travers des molécules de masse  $m$ , à la formule de Boltzmann :

$$\lambda_1 = \frac{1}{\pi n \sigma_1^2} \left( 1 + \frac{m_1}{m} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

dans laquelle  $\sigma_1$  représente la somme des rayons de la particule de masse  $m$  et de la molécule de masse  $m_1$  ;  $n$ , le nombre de molécules du gaz par unité de volume.

La faible valeur du rapport  $\frac{D_1}{D} = \frac{\lambda_1 u_1}{\lambda u}$  conduit dans le cas des ions, à supposer, ou que la masse de l'ion est notable-

ment plus grande, et par suite son libre parcours et sa vitesse moyenne plus petits que ceux d'une molécule neutre, ou, que la masse et la vitesse moyenne sont les mêmes, mais que le libre parcours est diminué par suite d'une augmentation de la quantité  $\sigma_1$ .

La première alternative a été adoptée par M. Langevin ; elle conduit à la théorie désignée, dans les publications, scientifiques étrangères sous le nom de « cluster theorie ».

Dans cette théorie, l'ion est formé par un cortège de molécules du gaz, cortège, auquel la comparaison des coefficients de diffusion, conduit à accorder un maximum de 10 molécules <sup>(1)</sup>.

Dans la seconde théorie, proposée par Wellisch <sup>(2)</sup>, l'ion est supposé monomoléculaire, mais son libre parcours se trouve diminué, du fait de sa charge, qui attire les molécules neutres du gaz, ce qui a pour effet, d'augmenter en quelque sorte, le rayon de sa sphère de choc.

La loi d'action de force d'un centre chargé sur une molécule neutre, est la même dans les deux théories : elle a été proposée par M. Langevin : son expression est :

$$f = \frac{K-1}{2\pi n} \frac{e^2}{r^3}$$

dans laquelle,  $e$  représente la charge de l'ion,  $r$  sa distance à la molécule,  $K$  la constante diélectrique du gaz.

Pour établir cette formule, M. Langevin rappelle que le moment électrique d'un gaz polarisé dans un champ uniforme  $X$  est  $A = \frac{K-1}{4\pi} X$ , par unité de volume. Si  $n$  est le nombre de molécules du gaz, par unité de volume, M. Langevin pose que le moment électrique de chaque molécule est  $\mu = \frac{A}{n}$ .

<sup>(1)</sup> LANGEVIN, Recherches sur les gaz ionisés, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1903, ou *Ann. de Chim. et de Phys.*, 28, 1903, 289.

<sup>(2)</sup> WELLISCH, *Proc. Roy. Soc. A.*, 82, p. 500, 1909.

D'autre part, le centre chargé produit à une distance  $r$ , un champ  $X = \frac{e}{r^2}$ .

Si l'on admet : 1° que la loi de Coulomb est encore applicable aux distances moléculaires ;

2° Que le champ  $X$ , peut effectivement être considéré comme uniforme, dans un volume moléculaire, même au voisinage immédiat du centre chargé ;

3° Que les molécules, qui s'approchent du centre chargé, ont bien effectivement le moment électrique moyen ; la loi de force indiquée se déduit facilement.

Si l'on admet cette loi de force, on établit que l'énergie potentielle qui en résulte, est, aux distances moléculaires, supérieure à l'énergie cinétique moyenne d'agitation thermique, et que par suite, la capation de molécules et la formation d'un cortège sont possibles autour du centre chargé.

Wellisch (1) adoptant la même loi de force, montre que l'on peut envisager que l'ion reste monomoléculaire, et que tout se passe comme si son rayon de choc était augmenté, et son libre parcours diminué.

On a cherché des arguments en faveur de l'une ou l'autre théorie, dans les résultats expérimentaux relatifs aux mobilités.

A ce point de vue, on doit remarquer que les deux théories conduisent à la notion d'une mobilité unique ou d'un nombre très petit de mobilités distinctes.

La théorie de Wellisch conduit évidemment à la notion d'une mobilité unique, puisque tous les ions monomoléculaires sont identiques.

Dans la théorie de M. Langevin, on pourrait concevoir différentes mobilités, correspondant à des ions formés d'un nombre différent de molécules ; mais comme le nombre

(1) WELLISCH, *Phil. Trans. A.*, 1909, p. 299 ou *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 15 janvier 1909.

maximum de molécules ne dépasse pas quelques unités, il en serait de même du nombre de mobilités distinctes.

C'est pour cette raison, que les expérimentateurs (comme Nolan) qui ont pensé avoir mis en évidence plusieurs mobilités distinctes, se sont plutôt ralliés à la théorie de cortège, tandis que ceux qui croient à l'existence d'une mobilité unique, se réclament plutôt de la théorie de Wellisch.

Il convient de remarquer, toutefois, que certains résultats expérimentaux ont conduit à modifier la théorie du cortège, de telle sorte qu'elle aboutit aussi, sinon à la notion d'une mobilité unique, du moins à celle d'un nombre très petit de mobilités.

Par exemple, Blanc <sup>(1)</sup> ayant mesuré les mobilités dans un gaz (l'air), d'ions produits dans un autre gaz (l'anhydride carbonique), a trouvé que cette mobilité était la même que si l'ion avait été formé directement dans le deuxième gaz (l'air).

Dans la « théorie de M. Langevin », ce résultat s'explique, en supposant que les molécules entraînées par le centre charge ne sont pas très fortement fixées, qu'elles le quittent facilement et sont remplacées de même, au hasard des chocs de l'agitation thermique.

Dans cette manière de voir, il est évident qu'on ne peut plus considérer l'ion comme un édifice permanent; le cortège se comporte plutôt comme un sillage, dont il est clair que l'importance doit être, en moyenne, la même pour tous les ions.

Ainsi les deux théories se rejoignent à ce point de vue et conduisent à la notion d'une mobilité unique.

L'existence d'une répartition continue, ou presque continue de mobilités que j'ai établie, est donc sur ce point en opposition formelle avec l'une et l'autre des deux théories de mobilités; j'ai montré que l'existence de cette répartition,

(1) BLANC, *J. de Phys.*, 1908, p. 830.

n'était, par ailleurs, en opposition avec aucun des résultats expérimentaux obtenus précédemment, qu'elle en expliquait jusque dans le détail les divergences, que l'étalement des courbes de Erikson et enfin les expériences de Busse lui apportaient une complète confirmation.

Un second argument, qui me paraît plus solide encore, à l'encontre de ces théories, est fourni par le comportement parfois totalement différent de certains gaz dans la formation des ions.

Dans l'expression, indiquée précédemment, de la force qui préside à la formation des cortèges, la nature du gaz n'intervient que par un seul coefficient spécifique : la constante diélectrique  $K$ .

Pour des gaz, ayant des constantes diélectriques très voisines, on devrait donc s'attendre à ce que l'interaction des molécules et des centres chargés soit très analogue (<sup>1</sup>).

Cette prévision est absolument contredite par l'observation : mes expériences ont établi l'affinité sélective des électrons pour l'oxygène, mélangé à l'azote, dans l'air ; celles de Mayer, une affinité sélective, pour le chlore, dans un mélange de ce gaz avec l'oxygène, enfin, confirmant et étendant les résultats de Franck et Pohl, j'ai montré que dans l'argon parfaitement pur *tous* les électrons restaient libres.

J'ai indiqué au chapitre V, que Loeb et Wahlin avaient même déjà pu donner une évaluation des coefficients d'affinités, et que ces coefficients sont extrêmement différents, d'un gaz à l'autre, très grand pour l'oxygène, nul pour l'azote par exemple, alors que les constantes diélectriques de ces deux corps sont pourtant extrêmement voisines.

La loi de force proposée par M. Langevin ne paraît donc pas pouvoir être applicable, du moins dans sa généralité, et non plus, par suite, les deux théories qui l'utilisent comme base de leur développement.

|                                     |                    |            |                    |
|-------------------------------------|--------------------|------------|--------------------|
| ( <sup>1</sup> ) H <sup>2</sup> ... | $K-1=2,73.10^{-4}$ | Oxygène... | $K-1=5,43.10^{-4}$ |
| A ..                                | $K-1=1,00.10^{-4}$ | Azote ..   | $K-1=5,81.10^{-4}$ |

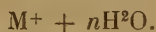
Les résultats expérimentaux conduisent à penser, que, dans certains cas (comme l'argon) il n'existe aucune force entre les centres chargés et les molécules du gaz ; ou tout au moins, pas de force suffisante pour les maintenir liés malgré les chocs dus à l'agitation thermique.

Pour d'autres cas (comme l'oxygène) cette force existe, mais il découle des expériences de Busse que, suffisante pour former des ions (probablement) monomoléculaires, elle est incapable de maintenir plusieurs molécules associées au centre chargé.

Enfin les expériences de Busse montrent encore que dans le cas particulier de l'eau ou de gaz même fortement desséchés, des formations polymoléculaires plus ou moins complexes se produisent, au contraire, avec la plus grande facilité.

Si j'ai bien compris l'exposé de Busse, son opinion est que ces ions polymoléculaires ne renferment qu'une seule molécule du gaz, associée à des molécules d'eau plus ou moins nombreuses, suivant l'âge des ions et le degré d'humidité.

Suivant ce modèle, un ion positif, par exemple, pourrait se représenter symboliquement de la façon suivante :



Cette conception, à mon avis, explique difficilement les différences notables observées, pour les valeurs des mobilités, dans les différents gaz.

On sait, par exemple, que les gaz légers ont, en général, des coefficients de diffusion et des mobilités plus grandes que les gaz lourds, comme il est naturel si les ions renferment un certain nombre de molécules du gaz, ce qui se conçoit mal au contraire si les ions sont en majeure partie formés de molécules d'eau.

On ne peut expliquer non plus dans cette conception, l'augmentation progressive des mobilités des ions positifs lorsque l'humidité augmente, augmentation que le déplace-

ment des courbes de répartition a mise en évidence nettement, et sur laquelle différentes expériences avaient donné déjà une indication certaine. Pour ces motifs, je suis donc amené à penser que *lorsqu'un certain nombre de molécules d'eau se sont attachées au centre chargé, un certain nombre de molécules du gaz peuvent s'y accrocher à leur tour.*

La liaison de ces molécules supplémentaires serait d'ailleurs d'autant moins solide que leurs distances au centre chargé serait plus considérable, c'est-à-dire que le noyau d'eau constitué au moment de leur rencontre, contiendrait lui-même un plus grand nombre de molécules.

Un ion positif, par exemple, pourrait être, suivant ce modèle, symboliquement représenté par une formule telle que :



Cette notation exprimant qu'un nombre  $n$ , de molécules d'eau, et un nombre  $p$ , de molécules du gaz, *moins solidement attachées*, sont associées à un centre constitué par une molécule du gaz qui porte la charge, les nombres  $n$  et  $p$  étant, dans certaines conditions, susceptibles de plusieurs déterminations.

Cette conception entraîne l'existence d'ions de différentes constitutions et par suite de différentes mobilités dans un gaz non parfaitement desséché.

Dans des conditions déterminées d'âge et d'humidité, les nombres  $n$  et  $p$  seront susceptibles d'un assez grand nombre de déterminations distinctes autour d'une valeur particulièrement probable, valeur assez élevée, pour que les différences de mobilité correspondantes, soient très faibles, et donnent l'apparence d'une répartition continue, telles que celle que j'ai indiquée, telle qu'elle ressort aussi des expériences de Busse.

Lorsque la dessiccation devient plus parfaite ou lorsque l'âge des ions, dont on mesure la mobilité, devient plus faible, on conçoit que les valeurs de  $n$  et de  $p$  diminuent; des

mobilités distinctes peuvent alors être mises en évidence, ainsi qu'il ressort des courbes obtenues par Busse, qui présentent, dans ces conditions, plusieurs points anguleux bien marqués.

Lorsque l'âge des ions étudiés est suffisamment avancé, on conçoit que les nombres  $n$  et  $p$  finissent par être identiques pour tous les ions, et ceci est encore conforme au résultat de Busse, qui trouve une mobilité unique ( $K = 2,07$ ) pour des ions âgés de 4 s. (degré d'humidité 7). Suivant le degré d'humidité, on conçoit aussi que l'état final d'équilibre pourra être différent et être atteint plus ou moins rapidement ( $K = 2,50$ , âge 2 s., degré d'humidité 14).

Lorsque l'âge des ions étudiés est tel qu'on observe une courbe de répartition, on conçoit que, à âge égal, le nombre  $n$ , de molécules d'eau fixées augmente avec le degré d'humidité et que corrélativement le nombre  $p$  de molécules du gaz diminue

L'augmentation du degré d'humidité doit donc avoir en définitive pour résultat, le remplacement <sup>(1)</sup> par des molécules d'eau d'un certain nombre de molécules du gaz, suivant un schéma tel que celui-ci :  $M^+ + (n + mH^2O) + (p - m)M$ .

Si les molécules d'eau sont plus légères que les molécules du gaz, comme c'est le cas en général (oxygène, azote, gaz carbonique) une telle substitution allégera l'ion complexe, et augmentera son coefficient de diffusion et sa mobilité ; et c'est en effet ce que l'on observe.

Si, inversement, les molécules d'eau sont plus lourdes que les molécules du gaz, on doit s'attendre à une diminution de la mobilité et du coefficient de diffusion lorsque le degré d'humidité augmente, et c'est aussi justement ce que l'on observe dans le cas particulier de l'hydrogène, seul gaz étudié, qui réalise la condition indiquée :

(1) Ce remplacement ne porte pas forcément sur un même nombre de molécules.

Hydrogène sec  $K = 6,70$  Hydrogène humide  $K = 5,30$ .

Si le gaz n'a aucune affinité pour les centres positifs, le nombre  $p$  est nul. Dans ce cas, on devrait observer que pour des ions d'âge égal, la mobilité diminue lorsque le degré d'humidité augmente, l'expérience serait intéressante à faire pour l'argon.

Dans le cas d'un mélange de gaz, on conçoit que l'agent ionisant puisse arracher un électron aux molécules des différents gaz du mélange. Cette conception rend compte des résultats de l'expérience de Mayer, que j'ai relatée, suivant lesquels la mobilité positive (moyenne) dans un mélange de chlore et d'oxygène diminue *lentement* au fur et à mesure que la proportion de chlore augmente et que, par suite, le nombre des ions à noyau de chlore augmente également.

*Ions négatifs.* — Dans un gaz parfaitement sec, et sans affinité électronique, les électrons arrachés par l'agent ionisant restent libres, c'est le cas de l'argon.

Dans un gaz parfaitement desséché présentant quelque affinité électronique, il se forme des ions probablement monomoléculaires (Expérience de Busse).

Si le gaz n'est pas parfaitement desséché, il peut se former des ions complexes analogues aux ions positifs :



Cette conception explique, comme pour les ions positifs, l'existence de différentes mobilités suivant une répartition d'apparence continue, et les résultats des expériences de Busse, dans les diverses conditions d'âge des ions et d'humidité du gaz.

Lorsque l'âge des ions est tel, que l'on observe une courbe de répartition, j'ai observé que l'humidité diminuait la mobilité dans l'oxygène et l'augmentait dans l'azote (impur).

Le premier résultat s'explique en supposant que de nouvelles molécules d'eau peuvent s'ajouter, sans qu'il y ait

départ de molécules d'oxygène, élément fortement électro-négatif.

Si l'on admet que l'azote n'est pas dépourvu de toute affinité électro-négative et qu'il peut se former dans l'azote des ions :  $Az^{2-} + nH^2O + pAz^2$ , le second résultat peut s'expliquer, comme pour les ions positifs, en supposant que la fixation de nouvelles molécules d'eau entraîne le départ d'un certain nombre de molécules d'azote.

Si, par contre, il était bien établi que l'affinité de l'azote pour les centres négatifs est nulle, une telle explication ne serait plus valable, et les résultats expérimentaux que j'ai attribués à l'azote seraient en réalité relatifs à des impuretés. C'est cette explication qui me paraît la plus probable.

Sur ce point de nouvelles données expérimentales sont nécessaires.

Dans le cas d'un mélange de gaz, la constitution des ions dépendra du degré d'affinité électronique des gaz constituant le mélange.

Si, par exemple, on introduit dans de l'argon pur de l'oxygène ou du chlore, les électrons seront captés, et il devra se produire, pour de très faibles concentrations du gaz introduit, une chute brusque de mobilité.

C'est ce qui a été observé par Franck et Pohl, par des mesures directes de mobilités ; c'est ce que prouvent indirectement aussi les déformations des courbes d'ionisation dans l'argon, par des traces d'impureté, ainsi que je l'ai observé avec M. da Silva.

La même conception des ions permet encore de prévoir, que si l'agent ionisant agit dans un mélange de deux gaz, dont l'un présente une grande affinité et l'autre une affinité très faible ou nulle, les ions seront uniquement formés avec les molécules du gaz de grande affinité, et la courbe de répartition dans le mélange sera la même que celle obtenue dans ce gaz à l'état de pureté.

C'est justement ce que j'ai observé dans le cas de l'air pour

lequel la répartition des ions négatifs est la même que dans l'oxygène.

Enfin si l'on introduit dans un gaz imparfaitement desséché, dont les molécules  $M$  ont quelque affinité électronégative, et qui par suite renferme des ions  $M^- + nH^2O + pM$ , un autre gaz plus fortement électronégatif, on doit s'attendre à ce que les molécules faiblement liées du premier gaz soient rapidement remplacées par les molécules  $M'$  du second.

Si les molécules  $M'$  sont plus lourdes que les molécules  $M$ , cette substitution produira une chute brusque de mobilité, pour de faibles concentrations du gaz introduit, c'est le résultat obtenu dans l'expérience de Mayer, qui a observé une brusque diminution de la mobilité des ions négatifs dans l'oxygène par l'introduction d'une très faible quantité de chlore.

Il me reste à montrer que la représentation que j'ai proposée n'est pas non plus en contradiction avec d'autres résultats expérimentaux dont il n'a pas été question dans ce travail.

Ces résultats sont relatifs aux variations des mobilités des ions dans un gaz en fonction de la pression ou de la température.

*Variations des mobilités avec la pression.* — Dès les premières recherches sur les mobilités, l'influence de la pression a été étudiée.

Le résultat général est le suivant : dans un très large intervalle de pression, la mobilité varie en raison inverse de la pression.

Vers les hautes pressions, la loi a été vérifiée par Kovarik<sup>(1)</sup>, pour les ions négatifs, jusque sous 75 atmosphères.

Aux basses pressions, le produit  $pK$  augmente : cette augmentation devient sensible vers une pression de 8 cm. de mercure pour les ions positifs<sup>(2)</sup>, et déjà, vers une pression

(1) KOVARIK, *Proc. Roy. Soc.*, 85, 1912, 154.

(2) LANGEVIN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, VII, 1903, 245.

de 20 cm., pour les ions négatifs ; pour ces derniers, Kovarik <sup>(1)</sup> a observé une augmentation brusque du produit  $pK$ , c'est-à-dire de la mobilité, lorsque la pression devient inférieure à 10 cm.

Il y a lieu de se demander si la représentation des ions que j'ai proposée permet de rendre compte de ces faits expérimentaux.

On peut remarquer à ce point de vue, que M. Langevin a donné en 1903 une première théorie de la mobilité des ions, qui conduit à la formule :

$$K = \frac{e\lambda}{mu}$$

dans laquelle  $e$  représente la charge de l'ion,  $m$  sa masse,  $u$  sa vitesse moyenne d'agitation thermique,  $\lambda$  son libre parcours.

Cette formule est établie en supposant négligeable toute espèce d'action que l'ion serait susceptible de produire, à distance, sur les molécules du gaz.

Le raisonnement de M. Langevin ne préjuge rien sur la constitution des ions ni sur leur masse, il est donc applicable à des ions de constitution quelconque, en particulier à des ions qui auraient la constitution complexe que j'ai proposée.

Or, cette formule de mobilité conduit à la loi  $PK = \text{constante}$ , puisque le libre parcours qui est, dans la formule, la seule quantité qui dépende de la pression, varie en raison inverse de la pression, à condition toutefois que la constitution de l'ion et par suite sa masse ne varient pas.

Or, à très basse pression, on peut concevoir que la formation d'un ion de grande complexité devienne de plus en plus difficile ; que par suite, l'ion positif puisse demeurer un temps plus ou moins long à l'état monomoléculaire et que

(1) KOVARIK, *Phys. Rev.*, XXX, 1910, 15.

l'électron puisse demeurer libre ; l'augmentation brusque de mobilité serait ainsi expliquée par une sorte d'évolution moins rapide des centres chargés aux très basses pressions.

Pour expliquer *quantitativement* les grandes mobilités négatives obtenues aux basses pressions, il est même nécessaire de supposer que les électrons restent libres pendant un trajet plus long que celui qui correspond à un seul libre parcours moyen ; autrement dit, qu'il faut en moyenne un certain nombre,  $n$ , de chocs avant que l'électron ne soit fixé.

Cet essai d'explication a été proposé par J.-J. Thomson <sup>(1)</sup> en 1915, et, sur la base de cette théorie, Loeb et Walhin ont pu évaluer, de façon indirecte, la valeur du coefficient d'affinité,  $n$ , de l'électron pour différents gaz. J'ai déjà eu l'occasion d'indiquer combien ces coefficients sont différents d'un gaz à l'autre.

Il semble qu'on puisse déduire de ces résultats, que la constitution des atomes et probablement, en particulier, celle de leurs anneaux électroniques extérieurs, ont une importance capitale dans le mécanisme de la fixation des électrons.

Comme le nombre  $n$  de chocs nécessaires est toujours grand, même dans le cas des éléments fortement électronégatifs ( $n$ , de l'ordre de 200 pour le chlore, de plusieurs milliers pour l'oxygène) on est conduit à penser que les conditions de la rencontre (direction et grandeur de la vitesse relative, position du point d'impact sur la périphérie de l'atome) ne sont que rarement favorables à cette fixation, *ce qui tient sans doute à la configuration non uniforme du champ électrostatique au voisinage immédiat de l'atome.*

Si l'on applique la formule de M. Langevin à un ion monomoléculaire, en lui attribuant le libre parcours moyen d'une molécule neutre, on trouve dans le cas de l'oxygène et dans celui de l'azote un nombre voisin de 5.

J'ai indiqué que Busse avait trouvé une mobilité égale

(1) J.-J. THOMSON, *Phil. Mag.*, 30, 1915, 321.

à 15 ; si ce résultat était confirmé <sup>(1)</sup>, on serait amené à penser que le libre parcours de la particule chargée, au lieu d'être diminué du fait de sa charge en est plutôt augmenté, et que par suite, les forces d'interaction entre molécules neutres et centres chargés sont répulsives, tout au moins dans les conditions les plus fréquentes de rencontre, et non, attractives, comme il a été supposé jusqu'ici. Dans cette manière de voir le cas particulier de l'argon, ne serait qu'un exemple poussé à l'extrême, du comportement habituel des électrons dans les différents gaz.

*Variation des mobilités avec la température.* — Les variations de la mobilité des ions, dans l'air, en fonction de la température, ont été étudiées, en 1906, par Phillips <sup>(2)</sup> entre  $-180^{\circ}$  et  $+138^{\circ}$  pour les ions positifs et négatifs, et par Kovarik <sup>(3)</sup> pour les ions négatifs entre  $-180^{\circ}$  et  $425^{\circ}$ .

La mobilité augmente régulièrement, lorsque la température s'élève, à pression constante. En ramenant les résultats à une même densité gazeuse, Kovarik a trouvé que la mobilité croît entre  $-180^{\circ}$  et  $130^{\circ}$  et puis garde une valeur constante qui est environ le triple de la valeur mesurée à la température de l'air liquide.

Ces résultats s'expliquent en supposant que lorsque la température s'abaisse au-dessous de  $130^{\circ}$  il se forme des ions de complexité croissante.

A la température d'une flamme de Bunsen rendue conductrice par une vapeur saline, Moreau <sup>(4)</sup> a mesuré des mobilités positives de l'ordre de 80 cm./s. et des mobilités négatives de l'ordre de 1.000.

En déterminant aussi la vitesse de diffusion des ions négatifs

(1) L'expérience de Busse présente quelques incertitudes relatives notamment à la limitation stricte du champ et à la température du gaz.

(2) PHILLIPS, *Proc. Roy. Soc.*, 1906, p. 167.

(3) KOVARIK, *Phys. Rev.*, 30, 1910, p. 415.

(4) MOREAU, *Le Rad.*, 1910, p. 70.

tifs, il a pu évaluer leur masse, qui a été trouvée, intermédiaire entre celle de l'électron et celle de l'atome d'hydrogène.

Ce résultat a été interprété en supposant que l'électron peut fixer et perdre des molécules du gaz constituant ainsi des groupements non permanents dont les mesures ne donnent que la masse et la mobilité moyennes.

Cette manière de voir est appuyée par le fait expérimental que la mobilité diminue, lorsque la concentration du sel dans la flamme augmente.

En résumé la représentation que j'ai proposée explique aisément les différents résultats expérimentaux relatifs aux ions et ne me paraît en contradiction avec aucun.

Je tiens à remarquer, toutefois, que cette représentation repose en partie sur les résultats récemment publiés des expériences de Busse, dont la confirmation par une autre méthode paraît très désirable.

Il serait extrêmement intéressant aussi en particulier d'expliquer le rôle de l'eau dans la formation des ions complexes.

---

## RÉSUMÉ

Les principaux résultats du travail que je viens d'exposer sont les suivants :

J'ai établi une méthode entièrement nouvelle de mesure de la mobilité des ions dans les gaz.

La caractéristique essentielle de l'appareil de mesure utilisé est qu'il possède un *pouvoir séparateur* assez bien déterminé, ce qui m'a permis d'établir sans conteste, me semble-t-il, que dans les limites de ce pouvoir séparateur, il existe, dans les conditions de mesure où l'on se place ordinairement, une répartition de mobilités qui apparaît comme continue.

Pour la première fois également, il a été possible d'obtenir, tout au moins de façon approximative, la courbe de répartition des ions de différentes mobilités.

L'existence et la forme de ces courbes m'ont permis d'expliquer et de rendre compte, parfois jusque dans le détail, de la divergence des résultats obtenus par d'autres méthodes, de telle sorte qu'une controverse déjà ancienne entre les partisans d'une mobilité unique et ceux de plusieurs mobilités me paraît décidément élucidée.

Une sorte de spectrométrie des mobilités a été ainsi instituée qui s'est montrée assez délicate pour mettre en évidence l'influence de l'humidité sur les courbes de répartition.

L'étude de ces courbes dans l'air, dans l'oxygène et l'azote, m'a permis de démontrer que les ions négatifs dans l'air étaient uniquement des ions d'oxygène. Des différences d'affinités électroniques ont été mises ainsi en évidence.

Ce résultat me paraît important, car il établit que la constitution de l'atome joue un rôle considérable dans le méca-

nisme de la formation des ions, formation qui, à ce point de vue, semble devoir être considérée comme une réaction chimique particulièrement simple.

Continuant et étendant les résultats de Franck et Pohl, j'ai pu montrer, en collaboration avec M. da Silva, par l'étude des courbes d'ionisation, que dans l'argon parfaitement pur, tous les électrons restaient libres.

Les courbes d'ionisation se déforment lorsque l'on introduit des impuretés dans l'argon ; je me permets de rappeler comme application la plus importante de ce résultat : la comparaison des affinités électroniques des différents gaz mélangés en quantité équimoléculaire à l'argon pur.

Au dernier chapitre, j'ai essayé de montrer que les théories actuellement discutées sont incompatibles avec les résultats expérimentaux, j'ai tenté de dégager une représentation de la constitution des ions qui explique et rende cohérents ces résultats. Cette représentation conduit à attribuer à l'eau, dans le mécanisme de la formation des ions, une importance considérable, qu'un travail récent de Busse a mise en évidence.

J'ai le plaisir en terminant, d'adresser mes très vifs remerciements à Mme Pierre Curie, pour l'intérêt qu'elle a bien voulu témoigner à ce travail exécuté dans son Laboratoire, où j'ai trouvé, grâce à sa bienveillance, de grandes facilités matérielles et morales, à M. Debièvre, pour les conseils utiles qu'il m'a donnés en vue de la construction de mon appareil.

Cette construction a mis à l'épreuve l'habileté et l'ingéniosité de M. Ragot, mécanicien du Laboratoire ; je suis heureux de le remercier ici.

Je ne puis en quelques mots exprimer la gratitude de mon amitié envers M. Holweck, avec qui je me suis entretenu presque chaque jour des difficultés rencontrées, de mes soucis, de mes espoirs.

## DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Contamination à distance  
par les sources intenses de Polonium.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 Janvier 1927.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

POUR LE RECTEUR :

*L'Inspecteur d'Académie,*

MAURELLET.



